

DIE CHEMISCHE

UND

MIKROSKOPISCH-BAKTERIOLOGISCHE

UNTERSUCHUNG DES WASSERS.

ZUM

GEBRAUCHE FÜR CHEMIKER, ÄRZTE, MEDICINALBEAMTE, PHARMACEUTEN, FABRIKANTEN UND TECHNIKER.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DIE CHEMISCHE

UND

MIKROSKOPISCH-BAKTERIOLOGISCHE

UNTERSUCHUNG DES WASSERS.

ZUM

GEBRAUCHE FÜR CHEMIKER, ÄRZTE, MEDICINALBEAMTE,
PHARMACEUTEN, FABRIKANTEN UND TECHNIKER

BEARBEITET VON

DR. F. TIEMANN, UND DR. A. GÄRTNER,

Professor a. d. Universität Berlin,

Professor a. d. Universität Jena.

ZUGLEICH ALS

DRITTE

VOLLSTÄNDIG UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

VON

KUBEL-TIEMANN'S

ANLEITUNG ZUR UNTERSUCHUNG VON WASSER,

WELCHES ZU

GEWERBLICHEN UND HÄUSLICHEN ZWECKEN SOWIE ALS
TRINKWASSER BENUTZT WERDEN SOLL.



MIT VIELEN HOLZSTICHEN UND 10 CHROMOLITHOGRAPHISCHEN TAFELN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1889.

VORREDE.

Die jetzt so häufig geforderte Untersuchung von Wasser zu technischen Verwendungen oder von Trinkwasser machte es wünschenswerth, eine Zusammenstellung der Methoden zu haben, mittelst deren die wichtigeren Bestandtheile eines Wassers quantitativ rasch und doch genau zu bestimmen sind, um im Stande zu sein, über die Brauchbarkeit desselben für bestimmte Zwecke entscheiden zu können. Solche Bestimmungsmethoden konnten nur maassanalytische sein, und habe ich in vorliegender „Anleitung“ versucht, die dazu brauchbaren ausführlich mitzutheilen und durch herbeigezogene Beispiele ihre Anwendung noch zu erleichtern, so dass selbst derjenige, welcher auch weniger mit maassanalytischen Arbeiten vertraut ist, mit Hülfe dieser Anleitung leicht im Stande sein wird, ein Wasser so weit zu untersuchen, als nöthig ist, um sich eine Ansicht über die Brauchbarkeit desselben zu verschaffen. Für einige Bestandtheile, so für Salpetersäure, Ammonverbindungen, ist nur eine qualitative Nachweisung gegeben, weil eine einfache quantitative Bestimmungsmethode derselben noch fehlt. Die angeführte ältere Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers ist der neueren nach meinen Erfahrungen vorzuziehen, die Bestimmung der organischen Substanzen nach der von mir wesentlich veränderten Methode ist jetzt eine leicht ausführbare.

Braunschweig, im October 1866.

W. Kubel.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das kleine Buch hat eine Reihe von Jahren im Buchhandel gefehlt; der Verfasser der ersten Auflage war durch eine veränderte Lebensstellung an der Bearbeitung einer neuen Ausgabe verhindert worden. Auf seinen Wunsch, unter seiner Mitwirkung und im Einverständniss mit den Herren Verlegern habe ich diese Bearbeitung übernommen. Dieselbe fällt in eine Zeit, in welcher die Wichtigkeit der chemischen Untersuchung der natürlichen Wasser und namentlich des Trinkwassers wohl noch mehr als früher erkannt wird, in welcher aber die Meinungen über die dabei einzuschlagenden Wege eben so sehr von einander abweichen.

Besonders die Bestimmung der Härte, welche in technischer Beziehung von grosser Wichtigkeit ist, die Bestimmungen der Schwefelsäure, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, des Ammoniaks und der organischen Stoffe, kurz der Substanzen, welche fast immer von ungehörigen Zuflüssen aus Senkgruben und Rinnsteinen etc. herstammen und welche entweder selbst schädliche Verunreinigungen des Wassers sind oder eine solche Verunreinigung mindestens anzeigen, haben stets erneute Discussionen hervorgerufen. Eine vergleichende genaue Prüfung der für die Bestimmung dieser Substanzen vorgeschlagenen verschiedenen Methoden war durchaus wünschenswerth, ja nothwendig bei der neuen Bearbeitung eines Buches, welches speciell von der chemischen Untersuchung der natürlichen Wasser handelte. Diese Prüfung der Methoden habe ich so genau und eingehend ausgeführt, als dies die Reichhaltigkeit des vorliegenden Materials und die begrenzten Kräfte des Einzelnen gestatteten, und meine Bearbeitung auf die dabei erhaltenen Resultate gestützt.

Hinreichende Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen, so wie möglichste Beschränkung der äusseren Hülfsmittel bedingen den Werth und die allgemeine

Anwendbarkeit einer analytischen Methode; von diesen Gesichtspunkten aus habe ich die Auswahl der zu beschreibenden Verfahren getroffen.

Auch von der vergleichenden Prüfung mussten natürlich die Bestimmungsweisen ausgeschlossen bleiben, welche ihrem Wesen nach den obigen Anforderungen von vornherein selbst nicht annähernd entsprachen; aus diesem Grunde wenigstens kann der von mir angestellten Untersuchung der Vorwurf der Unvollständigkeit nicht gemacht werden.

Bei der Prüfung der verschiedenen, für die Bestimmung einer einzelnen Substanz, z. B. der Salpetersäure, der Schwefelsäure, des Ammoniaks etc., vorgeschlagenen Methoden ergab sich häufig, dass die letzteren verschiedene Vortheile und Nachtheile besassen, so zwar, dass die Vortheile einer dieser Methoden nicht so überwiegende waren, um ihr im Sinne der oben präcisirten Erfordernisse eines guten analytischen Verfahrens unter allen Umständen vor allen übrigen den Vorzug zu geben; in solchen Fällen habe ich, wenn die gleichzeitig zu Tage getretenen Nachtheile der einen oder anderen Methode die allgemeine oder möglichst allgemeine Anwendung derselben bei Wasseruntersuchungen nicht hinderten, oder wenn diese Nachtheile durch eine zweckmässige Abänderung des Verfahrens zu beseitigen waren, die verschiedenen Methoden neben einander beschrieben, zugleich aber die Bedingungen, unter denen sie gute oder genügende Resultate geben, und den Grad der Genauigkeit der letzteren festzustellen versucht.

Wie mein Freund Kubel in der ersten Auflage, so habe auch ich bei der neuen Bearbeitung den schneller auszuführenden maassanalytischen Verfahren, wo dies irgend anging, den Vorzug vor den längere Zeit in Anspruch nehmenden gewichtsanalytischen Methoden gegeben; nur erschien es mir wünschenswerth, bei der Beschreibung der quantitativen Methoden möglichst alle gewöhnlich oder häufig in den natürlichen Wassern vorkommenden Substanzen, deren quantitative Bestimmung eventuell verlangt werden kann, zu berücksichtigen. Da, wo es einfache volumetrische Verfahren nicht gab (Bestimmung der Kieselsäure, Bestimmung der Alkalien u. s. w.), musste ich natürlich auf die ponderalen zurückgreifen.

Die Beschreibung von Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mangans und Bleies, für welche qualitative Prüfungsverfahren angegeben sind, habe ich unterlassen, weil man bei Untersuchun-

gen der gewöhnlichen Wasser nur äusserst selten in die Lage kommt, diese Metalle quantitativ bestimmen zu müssen, in einem solchen Falle aber ausführliche Lehrbücher der analytischen Chemie zur Verfügung stehen werden.

Die Erläuterung der Methoden habe ich von der Beschreibung der zweckmässigen Ausführung derselben meist getrennt, um das Verständniss der ersteren und das Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften zu erleichtern.

Das kleine Buch ist in der zweiten Ausgabe durch Einschaltung neuer Capitel (Berechnung der Analysen, die erforderlichen Eigenschaften eines guten Trinkwassers u. s. w.) vielfach vermehrt und da, wo dies nöthig erschien, mit Holzstichen ausgestattet worden. In dem ersten der angeführten Capitel (Berechnung der Analysen) habe ich die inneren Gründe entwickelt, welche die Existenz bestimmter Verbindungen im Wasser andeuten.

Bei der Anordnung des Stoffes haben mich ausschliesslich Rücksichten der Zweckmässigkeit geleitet; ich habe zuerst einen Begriff von der Natur der verschiedenen Wasser (Regenwasser, Brunnenwasser etc.), der darin gewöhnlich vorkommenden Substanzen und Verunreinigungen zu geben versucht, danach das Einsammeln einer Durchschnittsprobe, die qualitative und quantitative Prüfung u. s. f. folgen lassen. Bei letzterer sind die häufig vorkommenden Bestimmungen, bei der Beschreibung der für die Bestimmung einzelner Substanzen angeführten verschiedenen Methoden diejenigen, welche die meisten Vortheile bieten, voran gestellt.

Die Herren Joseph Bendix, Carl Osterland und Siegbert Reymann haben mich bei der Untersuchung der verschiedenen Methoden thatkräftig unterstützt; ich bin diesen Herren für die mir geleistete werthvolle Hülfe, den Herren Verlegern des Werkchens aber für die grosse Bereitwilligkeit, mit welcher sie durch noch während des Druckes angestellte Untersuchungen nothwendig gewordene, oft schwierige Veränderungen im fertigen Satze zugelassen haben, zu grossem Danke verpflichtet.

Berlin, im Januar 1874.

Ferd. Tiemann.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das durch diese Zeilen von Neuem einzuführende Werk handelt nach wie vor von den Methoden der Wasseruntersuchung.

Die beiden ersten Auflagen haben sich des Beifalls der betheiligten Kreise zu erfreuen gehabt.

Wasseruntersuchungen werden zu sehr verschiedenen Zwecken ausgeführt und sind zumal zu verschiedenen Zeiten von mannichfaltig verschiedenen Gesichtspunkten aus unternommen worden. Demgemäss kommt bei Wasseruntersuchungen eine grössere Anzahl von Methoden in Frage. Die Ausbildung und Vermehrung derselben hat den im Laufe der Jahre anders und grösser gewordenen Anforderungen entsprochen.

Zur Zeit der ersten beiden Auflagen stand die chemische Seite der Wasserfrage so sehr im Vordergrunde, dass darin fast ausschliesslich chemische Methoden zu berücksichtigen waren. Die wissenschaftlichen Erfahrungen der Neuzeit und besonders die auf dem Gebiete der Bakteriologie gemachten bedeutungsvollen Entdeckungen Robert Koch's haben gezeigt, dass bei Wasseruntersuchungen auch mikroskopische und bakteriologische Methoden die ernsteste Beachtung verdienen.

Wir haben uns zur Bearbeitung der vorliegenden Anleitung zur Wasseruntersuchung vereinigt, um den soeben erwähnten verschiedenen Richtungen in möglichst gleicher Weise gerecht zu werden. Der eine von uns (Tiemann) hat den chemischen Theil und der andere (Gärtner) den mikroskopisch-bakteriologischen Theil verfasst; die Bearbeitung beider Theile ist jedoch insoweit eine gemeinsame gewesen, als das der einheitliche Charakter des Buches erheischte. Der dritte Theil (Beurtheilung der chemischen und mikroskopisch-bakteriologischen Befunde) ist durchaus gemeinsam und aus eingehenden Erörterungen zwischen uns hervorgegangen. Wir haben unser Werk als dritte

Auflage der Kubel-Tiemann'schen Monographie bezeichnet, weil bei Ausführung desselben die in den früheren Ausgaben bewährten Grundsätze von uns wiederum befolgt worden sind, und weil der chemische Theil sich direct an die zweite Auflage anschliesst. Den seit dem Erscheinen derselben gemachten Fortschritten und den Anforderungen der Neuzeit Rechnung tragend, ist allerdings auch dieser Theil z. B. in der Einleitung, in den Capiteln über die Bestimmung der festen Rückstände, des Chlors, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, der organischen Substanzen u. s. f. von uns vielfach umgestaltet und durch Einschaltung neuer Capitel, z. B. Bestimmung des Sauerstoffs, des Bleies, Zinks u. s. f., ergänzt worden. Wir haben dabei an dem Grundsatz festgehalten, nur solche Verfahren aufzunehmen, über deren Bedeutung und Tragweite wir uns vorher durch eigene Versuche Aufschluss verschafft hatten und deren Werth und Anwendbarkeit durch Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen und möglichst geringe dazu erforderliche äussere Hülfsmittel bedingt werden.

Der mikroskopisch-bakteriologische Theil (II. Theil) und die Beurtheilung der chemischen und mikroskopisch-bakteriologischen Befunde (III. Theil) sind vollständig neu hinzugekommen.

Da für manche Untersuchungen ein allgemeiner Ueberblick über die in einem Wasser vorkommenden gelösten und schwebenden Bestandtheile genügt, haben wir eine kurze Anleitung zur Auffindung gröberer Verunreinigungen des Wassers an den Schluss des Werkes gesetzt, welche, wie wir hoffen, Mindergeübten das Eindringen in praktische hydrologische Studien erleichtern wird.

Die dritte Auflage steht auf viel breiterer Grundlage als die beiden früheren Ausgaben und ist in dem erläuterten Sinne ein durchaus selbständiges Werk.

Da bei der Neuheit der bakteriologischen Wissenschaft ihre für die Wasseruntersuchung wichtigen Errungenschaften noch nicht in weiteren Kreisen ausreichend bekannt geworden sind, so haben wir geglaubt, dieselben ausführlicher darlegen zu müssen, bevor wir auf die Beschreibung der mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungsmethoden eingehen konnten. Die rasche Entwickelung der Bakteriologie während der letzten Jahre und das Bekanntwerden immer neuer wichtiger Thatsachen auf diesem Gebiete der Forschung haben den Abschluss des Werkes

verzögert und noch während der Drucklegung erhebliche Ergänzungen nothwendig gemacht.

Wir sind der Verlagsbuchhandlung für die Bereitwilligkeit, mit welcher sie die genannten, im sachlichen Interesse nothwendig gewordenen, für die Druckerei oft lästigen Veränderungen im fertigen Satz zugelassen hat, sowie für die grosse, auf eine geeignete Ausstattung des Werkes mit Holzstichen und chromolithographischen Tafeln verwendete Mühe zu bestem Danke verpflichtet. Wir danken ferner verbindlichst Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Robert Koch für die gütige Ueberlassung einiger Zeichnungen aus seiner werthvollen Sammlung und dem Generalarzt der Kaiserlichen Marine, Herrn Dr. Wenzel, für die freundlichst gestattete Benutzung der bewährten Anleitung für die Versorgung der Schiffe mit Trinkwasser. Die Herren DDr. Peter Knudsen, Paul Krüger und Adolf Spilker haben uns bei der experimentellen Prüfung der chemischen Methoden mit anerkennenswerthestem Eifer und grossem Geschick unterstützt; auch diesen Herren sagen wir an dieser Stelle nochmals freudigen Dank.

Berlin und Jena, im Januar 1889.

Ferd. Tiemann. Aug. Gärtner.

INHALTSVERZEICHNISS.

I. Chemischer Theil.

II. Mikroskopisch-bakteriologischer Theil.

III. Die Beurtheilung der chemischen und mikroskopisch-bakteriologischen Befunde.

Erklärung der Tafeln.

Die Abbildungen sind nach Präparaten gemacht, welche bis auf die besonders hervorgehobenen von dem Einen von uns gefertigt sind. Zur Verwendung kam ein Mikroskop von Zeiss. Systeme und Oculare wurden in folgender Weise combinirt: Homog. Immersion $^{1}/_{12}$ und Ocular II = 500 fache Vergrösserung; Objectiv DD und Ocular II = 230 fache Vergrösserung; Objectiv AA und Ocular IV = 100 fache Vergrösserung.

Tafel I, Nr. 1. Quarzkörnchen, 500 fache Vergr.
„ 2. Eisenrost, 500 fache Vergr.
„ 3. Schwefeleisen, 500 fache Vergr.
„ 4. Holzkohlenstückchen, 500 fache Vergr.
„ 5. Pflanzenhaar, 500 fache Vergr.
„ 6. Pflanzenpartikel (von Getreide), 500 fache Vergr.
„ 7. Spiralgefäss (aus Kohl), 500 fache Vergr.
„ 8. Strohpartikelchen mit der Oberhaut, 230 fache Vergr.
„ 9. Nadelholzstückchen mit Tüpfelzellen, 230 fache Vergr.
„ 10. Calciumcarbonat aus langsam verdunstetem Tropfen, 100-fache Vergr.
„ 11. Calciumcarbonat aus rasch verdunstetem Tropfen, 100 fache Vergr.
„ 12. Chlornatrium aus langsam verdunstetem Tropfen, 100 fache Vergr.
„ 13. Chlornatrium aus rasch verdunstetem Tropfen, 100 fache Vergr.
„ 14. Magnesiumsulfat aus langsam verdunstetem Tropfen, 100-fache Vergr.
„ 15. Magnesiumsulfat aus rasch verdunstetem Tropfen, 100 fache Vergr. Das Magnesiumcarbonat giebt, ob rasch, ob langsam verdunstet, dasselbe Bild.
„ 16. Calciumsulfat aus langsam verdunstetem Tropfen, 100 fache Vergr.
„ 17. Calciumsulfat aus rasch verdunstetem Tropfen, 100 fache Vergr.
Tafel II, „ 18. Verschiedene Fasern, Pflanzentheile u. s. w., 500 fache Vergr.
„ 18a. Wollfaser,
„ 18b. Baumwollfaser,
„ 18c. Flachsfaser,
„ 18d. Hanffaser,
„ 18e. Seidenfaden,
„ 18f. Faden von *Beggiatoa*,

Tafel II, Nr. 18 g. Faden von *Crenothrix*,
„ 18 h. Faden von *Cladothrix*,
„ 18 i. Faden von *Antophysa*,
„ 18 k. Stück eines Mausehaares,
„ 18 l. Stückchen einer Feder.
„ 19. Verschiedene Arten Stärkekörnchen, 100 fache Vergr.:
„ 19 a. Zwei Kartoffelstärkekörner,
„ 19 b. „ Roggenstärkekörner,
„ 19 c. „ Haferstärkekörner,
„ 19 d. „ Weizenstärkekörner,
„ 19 e. „ Bohnenstärkekörner,
„ 19 f. „ gekochte Kartoffelstärkekörner,
„ 19 g. Ein gekochtes Erbsenstärkekörnchen.
„ 20. Gekochte, zerkaute Fleischfasern nach 14 tägigem Aufenthalt im Wasser, 100 fache Vergr.
„ 21. Ein Stückchen von Nr. 20 bei 500 facher Vergr.
„ 22. Präparat von diarrhöischem Koth nach 28 tägigem Aufenthalt in Wasser; die gallig gefärbten Muskelfasern erscheinen als gelbe Schollen; die braune Scholle stellt ein Pflanzenpartikelchen dar; links liegt ein Spiralgefäss, 100 fache Vergr.
„ 23. Drei Stückchen einer Muskelfaser aus Nr. 22, von denen das erste keine, das zweite nnd dritte aber Qner- und Längstheilung in verschiedenem Grade zeigt, 500 fache Vergr.
„ 24. Ei des gewöhnlichen Bandwurmes, *Taenia solium*, 500 fache Vergr.

Tafel III, „ 25 a. unreifes, b. reifes Ei des Grubenkopfbandwurmes, *Botriocephalus latus*, 500 fache Vergr.
„ 26. Ei des Spulwurmes, *Ascaris lumbricoides*, 500 fache Vergr.
„ 27. Seitenansicht eines Eies des Pfriemenschwanzes, *Oxiurus vermicularis*, 500 fache Vergr.
„ 28. Ei des Peitschenwurmes, *Trichocephalus dispar*, 500 fache Vergr.

(Nr. 25. 27. und 28. sind nach Präparaten gezeichnet, welche wir der Güte des Herrn Prof. Fritsch, Berlin, verdanken.)

„ 29 a. Ei von *Anchylostomum duodenale*, frühes Stadinm, 500-fache Vergr.
„ 29 b. Dasselbe Ei in einem späteren Stadium bei 100 facher Vergr. und
„ 29 c. Bei 500 facher Vergr.
„ 31. Mikrokokken, einzeln, in kleinen Ketten und Häufchen, Färbung mit Methylenblau, 500 fache Vergr.
„ 32. Milzbrandbacillen aus einer Nährgelatinecnltur, einzeln und zu knrzen Fäden ausgewachsen, sporenlos, 500 fache Vergr.
„ 33. Typhusbacillen aus einer Nährgelatinecultur einzeln und zu kurzen Fäden vereint, Färbnng mit Carbolfuchsin, 500 fache Vergr.
„ 34. Cholerabacillen aus Bouilloncultnr, einzelne Organismen, zu ∾ Form ansgewachsene Kommabacillen und Spirillen, 500 fache Vergr.:
„ 34 a. mit wässeriger Fuchsinlösung gefärbte,
„ 34 b. ungefärbte, im hohlen Objectträger dem Rande des Tropfens angelagert.
„ 35. *Vibrio rugula*, 500 fache Vergr.
„ 36. *Spirillum undula*, 500 fache Vergr.
„ 37. *Spirochaete plicatilis*, 500 fache Vergr.
„ 38. *Sarcine*, 500 fache Vergr.
„ 39. Hefe, theilweise mit Tochterzellen, 500 fache Vergr.

Tafel III, Nr. 40. *Beggiatoa.* Die schlanken Fäden lassen in den unteren, also dünneren Enden deutliche Gliederung erkennen; die dickeren Enden weisen Schwefelkörnchen in grosser Anzahl auf, 500 fache Vergr.

„ 41. *Crenothrix:*

„ 41 a. Eine helle ungefärbte Flocke,

„ 41 b. Eine durch Eisenaufnahme gelbbraun gefärbte Flocke. Bei beiden eine Sporenanhäufung, 100 fache Vergr.

Tafel IV, „ 30. Präparat aus dem Bodensatz des Wassers der Londoner Southwark and Vauxhall Company während der Cholera-epidemie des Jahres 1854. Die Zeichnung ist entnommen dem: *Appendix to the rcport of thc committe for scientific inquires in rclation to the Cholera epidemic of 1854.*

Tafel V, „ 41 c. Die *Crenothrix*fäden enthalten längere und kürzere Glieder, sog. Makro- und Mikrogonidien, letztere sind Arthrosporen; sie keimen bei x aus und durchbrechen die Hülle. Einige der Hüllen sind sehr breit, vergallertet. Oben liegt quer eine leere Scheide, rechts unten an dem einen Ende des Fadens eine Sporenanhäufung, 500 fache Vergr.

„ 41 d. Alte inkrustirte Fäden von *Crenothrix*, dazwischen gelbbraun gefärbte Palmella, 500 fache Vergr.

„ 42. *Cladothrix:*

„ 42 a. Eine zum Theil durch Eiseneinlagerung gelbbraun gefärbte Flocke nebst bräunlicher Palmella in der Mitte, 100 fache Vergr.

„ 42 b. Die *Cladothrix*fäden enthalten längere Glieder oder Makrogonidien, nur der geknickte Faden lässt Mikrogonidien oder Sporen erkennen; dieselben liegen noch theilweise so, dass man ihre Entstehung aus den längeren Gliedern errathen kann. Unten liegt eine völlig leere, darüber eine theilweise entleerte Hülle. Bei x sieht man ebenso wie in Fig. 42 a. die Astbildung, eine einfache Anlagerung, eine Abbiegung des unteren Endes des Astes und eine Umschlingung des Stammes, 500 fache Vergr.

„ 43. Ein *Mucor:*

„ 43 a. Bei x die kugelförmige Columella und die abgerissene, die Sporen bedeckende Membran, 100 fache Vergr.,

„ 43 b. Der Fruchtträger mit den reifen Sporen, 500 fache Vergr.

„ 44. Ein *Aspergillus:*

„ 44 a. Die keulenförmige Columella tritt bei einigen der Fruchtträger deutlich zu Tage, 100 fache Vergr.,

„ 44 b. Ein Fruchtträger, 300 fache Vergr.,

„ 44 c. Ein Fruchtträger schematisirt, um das Abschnüren der Basidien zu zeigen.

Tafel VI, „ 45. Ein *Penicillium:*

„ 45 a. Fäden, die Fruchtträger zeigend, 100 fache Vergr.,

„ 45 b. Fruchtträger, die einzelnen Quirle mit den von ihnen getragenen Sporenketten zur Anschauung bringend, 500-fache Vergr.

„ 46. *Selenosporium aquaeductuum,* nach Eyferth, 150 fache Vergr.

„ 47. *Leptomitus lacteus,* nach Eyferth, 150 fache Vergr.

„ 48. *Oscillaria*, 500 fache Vergr.

„ 49. Diatomeen, 500 fache Vergr.:

„ 49 a. Diatomee mit gelbbraunem Zellplasma,

„ 49 b. Dieselbe, nach dem Kochen mit Salpetersäure,

„ 49 c. und d. Zwei Diatomeenpanzer.

„ 50. *Closterium*, 100 fache Vergr.

„ 51. *Cosmarium*, 500 fache Vergr.

„ 52. *Scenedesmus quadricaudatus*, 500 fache Vergr.

Tafel VI, Nr. 53. *Scenedesmus acutus*, 500 fache Vergr.
" 54. *Pediastrum*, 230 fache Vergr.
" 55. Protokokkus, 500 fache Vergr.
" 56. *Amoeba princeps*, 230 fache Vergr.
" 57. *Actinophrys sol*, 500 fache Vergr.
" 58. Zwei Monaden, 500 fache Vergr.
" 59. *Antophysa*, 100 fache Vergr.
Tafel VII, " 60. *Euglena viridis*, 100 fache Vergr.
" 61. *Colpidium*, 230 fache Vergr.
" 62. *Cyclidium*, 500 fache Vergr.
" 63. *Coleps hirtus*, 500 fache Vergr.
" 64. *Paramaecium aurelia*, 500 fache Vergr.
" 65. *Glaucoma*, 500 fache Vergr.
" 66. *Stentor polymorphus*, 230 fache Vergr.
" 67. *Euplotes Charon*, von unten und von der Seite gesehen, 230 fache Vergr.
" 68. *Chilodon*, 230 fache Vergr.
" 69. *Stylonichia*, 230 fache Vergr.
" 70. *Vorticella*, das linke der beiden Glockenthierchen ist schon mit einem zweiten Wimperkranz versehen, mit welchem es von dem Stiel gelöst fortschwimmt, 230 fache Vergr.
" 71. *Halteria*, 500 fache Vergr.
" 72. *Rotifer vulgaris*, 230 fache Vergr.
" 73. *Anguillula*, 100 fache Vergr.
" 74. *Cyclops quadricornis*, 100 fache Vergr.
" 75. Wassermilbe, 100 fache Vergr.
" 76. Bärthierchen, 100 fache Vergr.
Tafel VIII, " 77 a. Eine 2 bis 3 Tage alte Gelatinstichcultur von Cholera, natürliche Grösse.
" 77 b. Eine 2 bis 3 Tage alte Stichcultur des Bacillus von Finkler und Prior.
" 77 c. Eine 5 Tage alte Cholerastichcultur.
(Die Tafel ist gefertigt nach Zeichnungen des Herrn Prof. Knauf in Heidelberg; aus der Sammlung des Herrn Geh. Rath Prof. Koch.)
Tafel IX, " 78. Typhuscolonien in der Tiefe der auf Platten ausgegossenen zehnprocentigen Nährgelatine, 100 fache Vergr.:
" 78 a. Eine 4 Tage alte Typhuscolonie,
" 78 b. Eine 5 Tage alte Typhuscolonie,
" 78 c. Eine 6 bis 7 Tage alte Typhuscolonie.
" 79. Eine auf der Oberfläche der Gelatine sich ausbreitende 6 Tage alte Typhuscolonie.
" 80. Choleracolonien in Nährgelatine auf Platten ausgegossen, 100 fache Vergr.:
" 80 a. Zwei 24 bis 36 Stunden alte Choleracolonien,
" 80 b. Eine 36 Stunden alte Choleracolonie,
" 80 c. Eine 48 bis 60 Stunden alte Choleracolonie.
" 81. Eine 2 bis 3 Tage alte Choleracolonie, 100 fache Vergr.
" 82. Eine 4 Tage alte Choleracolonie, 100 fache Vergr.
" 83. Eine 4 bis 5 Tage alte Choleracolonie, 100 fache Vergr.
Tafel X, " 84 a und b. Zwei „Wasserplatten", d. h. Culturplatten, von welchen jede aus etwa 6 ccm Nährgelatine unter Zusatz von 1 ccm des zu untersuchenden Wassers hergestellt ist. Platte a. enthält nur wenige, 15, Colonien. Platte 2 hingegen ziemlich viel, 590, Colonien verschiedener Art.

I.

CHEMISCHER THEIL.

I.

Allgemeines über die Beschaffenheit der natürlichen Wässer.

Die natürlichen Wässer sind von sehr ungleicher Beschaffenheit. Keines derselben ist vollständig chemisch rein; sie alle enthalten in grösserer oder geringerer Anzahl und in wechselnden Mengen Stoffe verschiedener Art in Auflösung und häufig auch im aufgeschwemmten Zustande, welche ihre Eigenschaften beeinflussen.

Bei der Untersuchung der natürlichen Wässer können mannichfaltige Gesichtspunkte in Frage kommen; vornehmlich sind es jedoch hygienische und technische Interessen, durch welche Wasseruntersuchungen veranlasst werden und welche daher in diesem Werke in erster Linie Berücksichtigung gefunden haben.

In den einleitenden Bemerkungen, welche wir der Beschreibung der analytischen Methoden vorausschicken, beabsichtigen wir keineswegs, eine erschöpfende Geschichte der natürlichen Wässer zu geben; diese Bemerkungen zielen vielmehr nur darauf ab, den Analytiker auf dem soeben erwähnten Gebiete zu orientiren und seine Aufmerksamkeit auf diejenigen Punkte zu lenken, welche für die Beurtheilung der Beschaffenheit eines Wassers von besonderer Bedeutung sind.

Wir erinnern zunächst daran, dass das auf der Erde vorhandene Wasser dank der von der Sonne ausgehenden bewegenden Kraft in einem steten Kreislauf erhalten wird.

Das Wasser verdampft aus dem Meere, den Seen, Flüssen, Bächen etc., sowie von der durchfeuchteten Erdoberfläche aus in die umgebende Atmosphäre, in deren kühleren Schichten der Wasserdampf sich zu Wolken verdichtet. Aus der Luft gelangt das Wasser in Form von Thau, Reif und zumal von meteorischen Niederschlägen auf die Erdoberfläche zurück; auch giebt die mit Wasserdämpfen geschwängerte Luft bei dem Eindringen in den Boden an letzteren einen Theil ihrer Feuchtigkeit ab. Je nach der physikalischen Beschaffenheit des Bodens, auf welchen das Meteorwasser gefallen ist, fliesst der nicht alsbald wieder ver-

dunstete Antheil desselben auf der Oberfläche als Tagewasser nach dem nächsten Wasserlaufe ab oder versickert in den Boden. Das Wasser sinkt darin, bis es auf eine undurchlässige Schicht gelangt, und sammelt sich sodann als Grundwasser in den Poren und grösseren Hohlräumen des darüber befindlichen Bodens an. Das Grundwasser fliesst auf der undurchlässigen Schicht nach der Richtung des grössten Gefälles in Bäche, Flüsse und Seen ab oder tritt als Quelle wieder zu Tage. Die Brunnen sind künstlich erschlossene, mithin ebenfalls von Grundwasser gespeiste Quellen.

Ein allgemeiner Einblick in die Natur der aufgelösten und schwebenden Bestandtheile der natürlichen Wässer lässt sich gewinnen, wenn man prüft, mit welchen Stoffen das Wasser während seines Kreislaufes in Berührung kommt, welche dieser Stoffe davon leicht gelöst, welche anderen dadurch im aufgeschwemmten Zustande auf weite Strecken fortgeführt werden und unter welchen Bedingungen aufgelöste und schwebende Bestandtheile aus dem Wasser wieder verschwinden.

Hauptsächliche Bestandtheile der Atmosphäre und der Erdoberfläche. Uebergang derselben in das Wasser.

In der unsere Erde umgebenden Atmosphäre kommen ausser den beiden Hauptbestandtheilen derselben, den elementaren Gasen, Sauerstoff und Stickstoff, gewöhnlich nur wenige Stoffe in etwas erheblicherer Menge vor. Unter diesen ist neben Wasserdampf zumal Kohlensäure zu nennen. Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure sowie der von der Erdoberfläche aufgewirbelte, aus Mineralsubstanz und organischer Materie bestehende Staub verdienen ausserdem Erwähnung. Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff sind in Wasser nur wenig löslich; Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak, sowie Kochsalz, welches in den in der Luft schwebenden Staubtheilchen fast immer vorhanden ist, werden leicht davon aufgenommen. Die Meteorwässer reissen den atmosphärischen Staub nieder, dessen unlösliche Bestandtheile, darunter auch Mikroorganismen, darin suspendirt bleiben. Die Anwesenheit der letzteren bedingt, dass leicht faulige Fermentationen im Regenwasser eintreten.

Die Erdoberfläche besteht zum weitaus überwiegenden Theile aus einer begrenzten Anzahl von Verbindungen nur weniger Elemente. Kieselsäure, Silicate und Doppelsilicate des Aluminiums, Eisens, Calciums, Magnesiums und der Alkalimetalle, Carbonate des

Calciums, Magnesiums und Eisens, Oxyde des letzten Metalles, Sulfate, Chloride, Phosphate und Nitrate des Calciums, Magnesiums und der Alkalimetalle sind diejenigen Mineralstoffe, denen wir daselbst am häufigsten begegnen. Kieselsäure und die angeführten Salze und Doppelsalze derselben, sowie die Carbonate des Calciums und Magnesiums setzen die Erdoberfläche hauptsächlich zusammen. Diese Körper sind an und für sich in Wasser unlöslich oder nahezu unlöslich. Mit Kohlensäure beladenes Wasser vermag jedoch Carbonate des Calciums und Magnesiums aufzulösen und bei lange andauernder Einwirkung selbst die Silicate allmählich zu zersetzen, wobei Alkalimetallverbindungen und Kieselsäure in Lösung gehen. Die übrigen oben aufgezählten Mineralsubstanzen kommen auf der Erdoberfläche zwar weit verbreitet, aber in viel geringerer Menge vor. Von denselben nimmt das Wasser die Salze der Alkalimetalle, die Chloride und Nitrate des Calciums und Magnesiums, sowie das Sulfat des Magnesiums leicht, das Sulfat des Calciums schwieriger auf.

Bei der Verwitterung der Silicate werden die unlöslichen, thonigen Bestandtheile derselben zum Theil als äusserst feine, amorphe Pulver abgeschieden, welche das Wasser im aufgeschwemmten Zustande oft auf weite Strecken fortführt. Die aus dieser Quelle stammenden suspendirten Substanzen setzen sich selbst bei ruhigem Stehen aus dem Wasser nur äusserst schwierig ab. Antheile derselben passiren die Poren auch sehr dichter Filter und bedingen vielfach die ins Grüne oder Gelbe spielende Farbe mancher Flusswässer, insoweit dieselbe nicht von aufgelösten organischen Verbindungen herrührt, was z. B. bei allen Wässern aus Torfmooren der Fall ist.

Die Menge der organischen Materie, welcher das Wasser während seines Kreislaufes begegnet, ist verschwindend klein der Menge von Mineralsubstanz gegenüber, mit welcher es auf dem gleichen Wege in Wechselwirkung tritt. Die auf der Erdoberfläche und in den oberen Erdschichten vorhandene unbelebte organische Materie geht schnell in Verwesung über und wird bei genügendem Luftzutritt in kurzer Zeit zum grösseren Theil in Mineralsubstanz verwandelt.

Von dem dabei verbleibenden, schwierig oxydirbaren Rückstande, welchen wir gewöhnlich als Humussubstanz bezeichnen, werden nur geringe Antheile vom Wasser aufgenommen. Man hat die löslichen Bestandtheile des Humus wohl als Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure u. s. f. von einander unterschieden; diese Namen verdienen jedoch kein weiteres Interesse, weil die

so bezeichneten organischen Substanzen chemisch durchaus ungenügend charakterisirt sind.

Unlösliche organische Stoffe werden von dem Wasser leicht aufgeschwemmt. Die gröberen Antheile derselben setzen sich bald ab und die feineren Antheile werden durch die im Wasser andauernden Oxydationsprocesse allmählich zerstört.

Lösliche Bestandtheile der natürlichen Wässer.

Aus der vorstehenden Schilderung ist ersichtlich, dass unter normalen Verhältnissen eine nur kleine Anzahl von löslichen Substanzen in die natürlichen Wässer gelangen kann. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, Sulfate, Chloride, Nitrate, Nitrite und Phosphate des Ammoniaks, der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, durch Kohlensäure in Lösung gehaltene Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens, Kieselsäure, Thonerde, sowie die löslichen Antheile der Humusstoffe finden sich darin am häufigsten. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Calciumverbindungen und Kochsalz fehlen fast niemals in den natürlichen Wässern.

Berücksichtigt man, dass unter den soeben aufgezählten Stoffen die leicht löslichen auf der Erdoberfläche zwar weit verbreitet sind, der Menge nach aber gegen die schwer löslichen bedeutend zurücktreten, dass die Löslichkeit der Kohlensäure, des Sauerstoffs und Stickstoffs in Wasser, sowie der Carbonate des Calciums und Magnesiums in kohlensäurehaltigem Wasser begrenzt und nur gering ist, dass die aufgelösten oder aufgeschwemmten organischen Stoffe in den oberen Erdschichten bei genügendem Sauerstoffzutritt rasch mineralisirt werden und dass die zersetzende Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers auf Silicate sehr langsam erfolgt, so ist es ohne Weiteres verständlich, dass wir es in der überwiegenden Mehrzahl der natürlichen Wässer mit sehr verdünnten Lösungen weniger Stoffe in Wasser zu thun haben.

Wenn man sich ferner die Mannichfaltigkeit der auf der Erde vorhandenen geognostischen Formationen, die Ungleichheit ihrer Zusammensetzung sowie ihre verschiedenartige Zersetzbarkeit ins Gedächtniss zurückruft und schliesslich überlegt, dass die Umstände und Bedingungen, unter denen das Wasser auf die Bestandtheile des Bodens einwirkt, an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche weit von einander abweichen, so ist ebenso von vornherein klar, dass die angeführten Bestandtheile sich, wenn auch immer nur in geringen Mengen, so doch in sehr wechselnden Verhältnissen in den verschiedenen natürlichen Wässern vorfinden.

Die Literatur verzeichnet eine grosse Anzahl von Wasseranalysen. Wir nehmen davon Abstand, diese einführenden, orientirenden Bemerkungen mit einer ausführlichen Wiedergabe derartiger Analysen zu beschweren, weil sie auf den in hydrologische Studien Eintretenden eher verwirrend als aufklärend wirken würden. Um jedoch den Leser in den Stand zu setzen, sich eine allgemeine Vorstellung von den ungefähren Mengenverhältnissen zu bilden, in denen die wichtigsten der erwähnten Substanzen sich in den natürlichen Wässern vorfinden, führen wir an, dass die von aussergewöhnlichen Verunreinigungen freien natürlichen Wässer in der Regel in 100 000 Theilen:

1) nicht mehr als 50 Thle. mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende Stoffe,
2) nicht mehr als 18 bis 20 Thle. Erdalkalimetalloxyde (Calciumoxyd und Magnesiumoxyd),
3) nicht mehr als 2 bis 3 Thle. Chlor, beziehungsweise 3,3 bis 5 Thle. Kochsalz,
4) nicht mehr als 8 bis 10 Thle. Schwefelsäure (SO_3),
5) nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Theile Salpetersäure (N_2O_5), enthalten, dass
6) Ammoniak und salpetrige Säure darin entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren vorkommen und dass
7) die in 100000 Thln. Wasser vorhandenen organischen Stoffe unter später angegebenen Bedingungen aus einer Chamäleonlösung gewöhnlich nicht mehr als 0,6 bis 0,8, höchstens 1 Thl. Kaliumpermanganat reduciren.

In besonderen, später näher erörterten Fällen treten allerdings, ohne dass aussergewöhnliche Verunreinigungen in Frage kommen, einzelne der erwähnten Verbindungen in erheblicherer Menge in den natürlichen Wässern auf. Immerhin beträgt die Gesammtmenge der gelösten und schwebenden Bestandtheile in der Mehrzahl der reineren natürlichen Wässer nur Hundertel und äusserst selten Zehntel Procente.

Das Meerwasser, in welchem die auf der Erde vorhandenen, von dem Erdboden nicht zurückgehaltenen löslichen Stoffe sich ansammeln, macht hiervon allerdings eine Ausnahme. Sein Gehalt an löslichen Substanzen, unter denen Kochsalz sich in weit überwiegender Menge findet, steigt auf 3 bis 4 Proc. Das Meerwasser kommt als Trinkwasser gar nicht, als Gebrauchwasser in seltenen Fällen und nur für einen kleinen Bruchtheil der Bevölkerung in Frage. Verunreinigungen desselben können nur dann von Be-

deutung werden, wenn in Häfen, engen Buchten etc. befindliches Meerwasser von der Verbindung mit dem Meere mehr oder weniger abgeschlossen ist. Derartige Verunreinigungen des Meerwassers sind unter Berücksichtigung seiner abweichenden Zusammensetzung von denselben Gesichtspunkten aus wie die Verunreinigungen anderer Wässer zu beurtheilen.

Schwebende Bestandtheile der natürlichen Wässer.

Als schwebende Bestandtheile können alle an der Erdoberfläche vorhandenen unlöslichen Stoffe in die natürlichen Wässer gelangen, wenn sie damit in genügend fein vertheiltem Zustande zusammentreffen. Von Mineralstoffen kommen dabei zumal Trümmer von Silicaten, thonige, sandige, sowie kalk- und magnesiahaltige unlösliche Stoffe in Frage.

Die allgemeine chemische Natur der organischen schwebenden Bestandtheile lässt sich nicht in so einfacher Weise definiren, da es sich dabei um die mannichfaltigsten Organismen bezw. Mikroorganismen und, abgesehen davon, um die verschiedensten, durch den Lebensprocess von Pflanzen und Thieren erzeugten Substanzen, Abfälle und Reste von Thieren und Pflanzen, sowie unlösliche Umwandlungsproducte derselben handelt.

Die Organismen bezw. Mikroorganismen und unlöslichen Reste organisirter Materie, welche mehr oder weniger häufig in die natürlichen Wässer gelangen, sind bei Erörterung der mikroskopischen und bacteriologischen Untersuchung des Wassers ausführlich abgehandelt; aus diesem Grunde gehen wir darauf an dieser Stelle nicht weiter ein. Die schwebenden Bestandtheile setzen sich aus dem Wasser nach einiger Zeit zum grösseren Theile wieder ab. Dieser Process erfolgt um so rascher, je höher das Volumgewicht der schwebenden Bestandtheile und je weniger das Wasser bewegt ist.

Natürliche Reinigungsprocesse des Wassers.

Das Wasser findet an der Erdoberfläche zumal in bewohnten Orten, in der Nähe von landwirthschaftlichen und anderen gewerblichen oder industriellen Betrieben Gelegenheit, sich mit löslichen und schwebenden Bestandtheilen zu beladen. Den dadurch bedingten Verunreinigungen der Wässer wirken natürliche Reinigungsprocesse entgegen, welche mehr oder weniger vollständig verhindern, dass die in ein Wasser gelangten Stoffe von demselben auf grössere Entfernungen fortgeführt werden.

Das verunreinigte Wasser versickert entweder in den Boden oder wird den offenen Wasserläufen zugeführt. Wir haben es auf beiden Wegen zu verfolgen.

Einfluss der Bodenfiltration. Der Boden, in welchem einerseits reine Wässer auf die früher erläuterte Weise sich mit gelösten und aufgeschwemmten Stoffen beladen, wirkt andererseits reinigend auf Schmutzwässer ein, die etwas weitere Strecken desselben durchströmen. Durch die Bodenfiltration werden den verunreinigten Wässern nicht nur aufgeschwemmte, sondern auch gelöste Bestandtheile entzogen. Chemische und physikalische Momente wirken zusammen, um dieses Ergebniss herbeizuführen. Auf den Verlauf der Bodenfiltration ist daher sowohl die chemische Zusammensetzung des Erdbodens als auch seine physikalische Beschaffenheit — zumal seine grössere oder geringere Porosität — von Einfluss.

Die Stoffe, welche in dem in den Boden eindringenden Wasser enthalten sind, treten mit den Bestandtheilen der Erdschichten alsbald in chemische Wechselwirkung. Die dabei stattfindenden Umsetzungen sind meist leicht verständlich:

Alkalimetallsilicate, welche von der an der Erdoberfläche erfolgten Verwitterung von Silicaten herrühren, geben mit gleichzeitig gelösten Calciumsalzen unlösliches Calciumsilicat oder werden direct von Kalkschichten unter Bildung unlöslicher Doppelsilicate gebunden. In ähnlicher Weise werden lösliche Verbindungen der Phosphorsäure schnell in unlösliche Phosphate umgewandelt und daher von dem Boden energisch zurückgehalten. Im Wasser aufgelöste Salze schwerer Metalle, z. B. Sulfate des Eisens, Mangans und Zinks, werden von calciumcarbonathaltigen Bodenschichten leicht unter Abscheidung von Carbonaten oder Oxydhydraten der betreffenden Metalle zerlegt, u. s. f.

Bei dem Verweilen des Wassers im Boden findet jedoch nicht unter allen Umständen eine Verminderung, sondern je nach der chemischen Natur der durchsickerten Schichten gelegentlich auch eine Vermehrung der gelösten Mineralstoffe statt, da das Wasser nie aufhört, auch als Lösungsmittel eine Rolle zu spielen. Es ist bemerkenswerth, dass unreine Wässer, die viel Salze gelöst enthalten, in der Regel auf das durchströmte Gestein stärker zersetzend einwirken als reine oder nahezu reine Wässer von nur geringem Salzgehalt. Kali, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure werden z. B. der Ackerkrume weit leichter von einer Kochsalzlösung als von destillirtem Wasser entzogen, und Chlorcalcium,

sowie Chlormagnesium verhalten sich in Auflösung in dieser Beziehung dem Chlornatrium durchaus analog[1]).

Wie schon bemerkt, wirken nicht nur chemische, sondern auch physikalische Factoren auf den Verlauf der Bodenfiltration ein.

Der Porositätsgrad des als Filter fungirenden Bodens bedingt die mehr oder weniger vollständige Entfernung der aufgeschwemmten Stoffe aus dem filtrirenden Wasser. Der Uebergang von solchen löslichen Substanzen, welche mit keinem Bodenbestandtheile schwer oder unlösliche Verbindungen bilden, aus dem Wasser in den damit durchtränkten Boden, ist ebenfalls ein wesentlich physikalischer, allerdings noch nicht völlig aufgeklärter Vorgang. Auffallend ist, dass die Anziehung des Bodens sich nicht gleichmässig auf alle löslichen Körper der gedachten Art erstreckt, dass z. B. von einem humusreichen Boden Kalium- und Ammoniakverbindungen schnell aufgesogen werden, während Nitrate, Sulfate und Chloride anderer Metalle dieser Wirkung in weit geringerem Grade unterliegen. Solange das Wasser in den oberen Erdschichten verweilt, können demselben indessen durch Vegetationsvorgänge auch derartige Nitrate, Sulfate und Chloride, weil sie meist leicht in den Organismus der Pflanzen übergehen, in grösserer Menge entzogen werden. Bei der Reinigung von Schmutzwässern durch Berieselung ist die soeben erwähnte Mitwirkung einer vorhandenen Vegetation von hervorragender Bedeutung.

Ausser den erörterten verdienen auch die folgenden Vorgänge bei der Bodenfiltration Beachtung:

Während das Wasser durch luftreiche Bodenschichten sickert, findet in Folge von Fermentationen (Verwesungs- und Fäulnissprocessen) die Mineralisirung der gelösten organischen Materie statt. Aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffen entstehen Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure. Ammoniak und salpetrige Säure gehen unter geeigneten Bedingungen in Salpetersäure über; andererseits können aber auch Nitrate durch die im Boden stattfindenden Fermentationen zu Nitriten und Ammoniak reducirt werden. Die zuletzt genannten beiden Verbindungen verschwinden vollständig aus dem Wasser, wenn dasselbe in der Erde längere Strecken zurücklegt, ohne dabei neuen Verunreinigungen ausgesetzt zu sein.

Im Verein mit der aus der Bodenluft aufgenommenen Kohlensäure, die zum Theil von der Mineralisirung organischer Stoffe

---

[1]) Siehe auch J. König, Verunreinigung der Gewässer u. s. f. Berlin (Julius Springer), 1887. Seite 391 und 404.

herstammt, bewirkt das Wasser die Auflösung von Carbonaten des Calciums und Magnesiums, welche in den meisten Bodenarten in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sind. Die genannten Carbonate scheiden sich mehr oder weniger vollständig aus dem Wasser wieder ab, wenn die Kohlensäure, welche sie in Lösung hält, Gelegenheit findet, in kohlensäurearme Luftschichten zu entweichen. Ferrocarbonat wird häufig in tieferen, zumal braunkohlehaltigen Bodenschichten von Wässern aufgenommen, welche sich in den oberen Erdschichten bei der Verwesung der daselbst vorhandenen organischen Materie mit Kohlensäure beladen haben und gleichzeitig des gelösten Sauerstoffs zum grösseren Theil beraubt worden sind. Das durch Kohlensäure in Lösung gehaltene kohlensaure Eisen schlägt sich als unlösliches Eisensesquioxydhydrat nieder, sobald kohlensäurearme und sauerstoffreiche Luftschichten im Boden auf das betreffende Wasser einwirken.

Auf den Verlauf der die Aufnahme, bezw. Entfernung der angeführten löslichen Bestandtheile des Wassers bewirkenden chemischen Processe und Fermentationen ist also auch die Durchlüftung des Bodens von wesentlichem Einfluss. Diese wird wieder durch die Porosität des Bodens und das von der Durchlässigkeit der Erdschichten, sowie der grösseren oder geringeren Neigung der undurchlässigen Schicht abhängige, schnellere oder langsamere Fliessen des Grundwassers bedingt u. s. f.

In den tieferen Gesteinsschichten gelangen nur dann weitere lösliche Stoffe in das Wasser, wenn die ersteren Gyps, Alkalimetallsalze oder z. B. in Braunkohlen- oder Steinkohlenlagern Kohlensäurequellen enthalten, welch letztere das Wasser besonders befähigen, von Neuem zersetzend auf das durchströmte Gestein zu wirken. Diese Verhältnisse treffen indessen nicht als Regel sondern nur ausnahmsweise zu.

Wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, ist die Zusammensetzung der dem Boden entstammenden Wässer von vielen und wechselvollen Factoren abhängig. Im Allgemeinen aber geht die Tendenz der bei der Bodenfiltration eintretenden Processe dahin, Stoffe, welche das Wasser an der Erdoberfläche oder in den oberen Bodenschichten aufgenommen hat, daraus mehr oder weniger wieder zu entfernen. Wässer, welche weite Bodenschichten durchströmt haben, zeigen daher in der Regel einen geringeren Gehalt an gelösten Stoffen als Wässer, welche in der Nähe der Erdoberfläche entnommen sind. Die ersteren sind vor den letzteren auch dadurch ausgezeichnet, dass schwebende Bestandtheile und organische Stoffe sich darin entweder gar nicht oder nur in

äusserst geringer Menge vorfinden, dass sie ganz frei von leicht veränderlichen organischen Verbindungen sind und directe Zerfallproducte pflanzlicher und thierischer Reste nicht enthalten.

Die Selbstreinigung der Wasserläufe. Es ist eine bekannte Thatsache, dass starke Verunreinigungen, welche mit schmutzigen Tagewässern, Sielwässern und den Abflüssen aus landwirthschaftlichen, sowie gewerblichen oder industriellen Betrieben in Flüsse und Bäche gelangen, darin nach kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen sind. Diese Erscheinung darf nicht allein auf Rechnung der stattfindenden starken Verdünnung der verunreinigenden Zuflüsse gesetzt werden, sondern wird ausserdem durch eine Reihe anderer Vorgänge bedingt.

Die schwebenden Bestandtheile setzen sich in den Wasserläufen allmählich ab; die dazu erforderliche Zeitdauer ist von dem Grade der Vertheilung der suspendirten Substanzen, ihrem Volumgewicht und der Bewegung des Wassers abhängig.

Die Bicarbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens, welche durch ober- und unterirdische Zuflüsse in die Flüsse, Bäche etc. gelangen, verlieren nach und nach Kohlensäure, und die dadurch entstehenden, äusserst fein vertheilten Niederschläge reissen gelöste Bestandtheile mit nieder. Die Fermentationen, die Oxydations- und Reductionsvorgänge, welche die Zersetzung und Mineralisirung der organischen Stoffe, sowie die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure bewirken, schreiten, allerdings weit langsamer als im Boden, auch im Wasser fort.

Die in den Wasserläufen vorhandene Vegetation, sowie die Flächenanziehung des Flussbettes wirken zusammen, um dem Wasser lösliche Bestandtheile zu entziehen. Endlich darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Flussbetten keineswegs undurchlässig sind. Es gelangt durch dieselben sowohl Grundwasser in die Flüsse, wie aus diesen wiederum Wasser in den benachbarten Boden übertritt. Es besteht mithin zwischen dem Wasser der Flüsse, Bäche etc. und dem Grundwasser eine andauernde Wechselwirkung und daher durch Endosmose und Exosmose auch ein fortwährender Austausch der in dem einen und anderen gelösten Stoffe. Auf der Gesammtheit dieser Vorgänge beruht die Selbstreinigung der Wasserläufe.

Es ist nach dem Gesagten selbstverständlich, dass weder die Wirkung der Bodenfiltration noch die der Selbstreinigung der Wasserläufe eine unbegrenzte ist. Man darf daher keineswegs erwarten, dass ein schmutziges Wasser, nachdem es auf eine kurze Strecke einen Boden passirt hat, der andauernden Verunreinigungen ausgesetzt ist, ausgiebig gereinigt werde, oder dass ein kleiner, stark verunreinigter Wasserlauf, nachdem er wenige tausend Fuss weiter geflossen ist, wieder brauchbares Wasser liefere. Wir bemerken dies ausdrücklich, da derartige Anforderungen des Öfteren an das Wasser von Flachbrunnen, die sich in schmutzigen Höfen in der Nähe von Düngerhaufen oder Senkgruben befinden, sowie von kleinen Bächen gestellt werden, welche Sielwässer und industrielle Abfallwässer in grösster Menge aufnehmen.

Beschaffenheit verschiedener Arten des natürlichen Wassers.

Meteorwasser. Das reinste von der Natur dargebotene Wasser ist das Meteorwasser, insofern dasselbe aus staubfreier oder staubarmer Atmosphäre niedergefallen und auf reinen Flächen aufgesammelt worden ist. Den letzteren Bedingungen wird bei dem Auffangen des Regenwassers nur selten Genüge geleistet.

Die Zusammensetzung der Meteorwässer richtet sich nach der Beschaffenheit der Luftschichten, aus welchen sie sich niederschlagen. Sie sind mit Sauerstoff und Stickstoff gesättigt und enthalten ausserdem geringe Mengen von Kohlensäure gelöst. Salpetersäure und Ammoniak sind normale Bestandtheile der Meteorwässer, zuweilen finden sich darin auch geringe Mengen von salpetriger Säure. Gewöhnlich schwankt ihr Ammoniakgehalt zwischen 0,02 bis 0,5 Theilen, ihr Gehalt an Salpetersäure (N_2O_5) zwischen 0,1 bis 1 Theil in 100 000 Theilen.

Der Salpetersäuregehalt ist im Sommer grösser als im Winter; die Ammoniakmengen sind dagegen im Sommer geringer.

Wenn Verunreinigungen durch die Sammelflächen ausgeschlossen sind, so beträgt die Gesammtmenge der beim Verdampfen eines Meteorwassers auf dem Wasserbade bleibenden, von atmosphärischem Staube herrührenden Rückstände gewöhnlich nur wenige Einheiten auf 100 000 Theile Wasser. Die Rückstände bestehen zum grossen Theil aus organischen Substanzen; von Mineralstoffen sind als häufige Bestandtheile der Meteorwässer Chloride und Sulfate des Natriums sowie Calciums zu erwähnen. Der Kochsalzgehalt schwankt in der Regel zwischen 0,2 bis 2 Theilen in 100 000 Theilen.

Quell- und Brunnenwasser. Die reinsten Wässer, welche sich, abgesehen von dem Meteorwasser, in der Natur finden, sind diejenigen, welche, direct aus atmosphärischen Niederschlägen stammend, in unbebauten, z. B. gebirgigen Gegenden nach der Filtration durch dünne, humusreiche Erdschichten sich auf einem aus Urgebirge oder aus einem schwierig zersetzbaren Gestein bestehenden undurchlässigen Untergrunde sammeln. Dieselben treten in der Regel als Quellen zu Tage. Solche Wässer enthalten meist nur wenige Hunderttausendtheile gelöster, fester Stoffe, welche gewöhnlich aus kohlensaurem Calcium und Kochsalz bestehen. Sie unterscheiden sich von dem Meteorwasser, in welchem diese Salze sich häufig in noch geringerer Menge befinden, zumal dadurch, dass sie frei von allen suspendirten Substanzen und fast frei von Salpetersäure und Ammoniak sind.

Einen etwas grösseren Gehalt an festen, gelösten, im Uebrigen aus denselben Salzen bestehenden Stoffen zeigen die Brunnen- und Quellwässer, welche kalkfreie Gebirgsformationen auf weitere Strecken durchsickert haben; der Gehalt an festen, gelösten Bestandtheilen steigt noch etwas — auf mehrere Zehntausendtheile —, wenn kalkhaltige Formationen in Frage kommen. Wir haben bereits S. 5 angeführt, bis zu welcher Höhe — im Allgemeinen und abgesehen von dem Meerwasser — der Gehalt der natürlichen Wässer an den darin häufig vorkommenden Substanzen steigt, so lange nachweislich directe verunreinigende Zuflüsse ausgeschlossen sind.

Hinter den daselbst mitgetheilten Zahlen bleiben die Mengen gelöster Stoffe gewöhnlich erheblich zurück, welche in der Mehrzahl der reinen Quell- und Brunnenwässer vorkommen; nur gelegentlich, wenn diese Wässer während ihres unterirdischen Laufes gyps-, salz- oder kohlehaltigen Schichten begegnet sind, treten darin grössere Mengen gelöster Substanzen, zumal von Natrium-, Calcium- und Magnesiumsalzen (darunter besonders Gyps und Kochsalz), auf.

Um den Einfluss zu veranschaulichen, welchen die verschiedenen geognostischen Formationen auf die aus denselben entnommenen Wässer üben, lassen wir hierunter die Ergebnisse einer Anzahl bezüglicher Wasseranalysen folgen, welche E. Reichardt[1]) ausgeführt hat.

---

[1]) E. Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers. 4. Auflage, Seite 33 und 34. Halle 1880.

100000 Theile Wasser enthielten Theile:								
bei Quellwasser aus der Formation des		Abdampfrückstand	Salpetersäure N_2O_5	Chlor Cl	Schwefelsäure SO_3	Kalk CaO	Magnesia MgO	die darin vorhandenen organischen Stoffe reducirten Theile $KaMnO_4$
Granits	a	2,44	—	0,33	0,39	0,97	0,25	0,31
	b	7,00	—	0,12	0,34	3,08	0,91	0,08
	c	21,00	—	Spur	1,03	4,48	2,10	0,09
Melaphyrs		16,00	—	0,84	1,71	6,16	2,25	0,38
Basalts		15,00	—	Spur	0,34	3,16	2,80	0,04
Thonsteinporphyrs		2,50	—	—	0,34	0,56	0,18	0,16
Thonschiefers	a	12,00	—	0,25	2,40	5,04	0,73	—
	b	6,00	—	0,88	0,17	0,28	0,36	0,35
	c	7,00	Spur	0,20	0,50	0,56	0,18	0,34
	d	18,00	Spur	1,06	1,00	4,40	1,08	0,42
bunten Sandsteins	a	22,50	0,98	0,42	0,88	7,30	4,80	0,28
	b	30,00	0,40	0,32	0,34	9,52	0,72	0,18
	c	19,00	Spur	0,89	2,75	3,92	2,80	0,08
	d	9,00	—	0,75	—	1,00	0,36	0,05
Muschelkalks		32,50	0,02	0,37	1,37	12,90	2,90	0,14
dolomitischen Kalks		41,80	0,23	Spur	3,40	14,00	6,50	0,11
bei einer Gypsquelle		236,50	Spur	1,61	110,83	76,60	12,25	Spur

Im Anschluss hieran theilen wir die von C. Bischoff[1]) ausgeführten Analysen zweier Wässer aus Tiefbrunnen mit, welche in den Berliner Alluvialboden eingesenkt sind.

[1]) Siehe G. Wolffhügel, Wasserversorgung, Seite 52 im Handbuch der Hygiene und der Gewerbekrankheiten von M. v. Pettenkofer und H. v. Ziemssen. Leipzig 1882.

100000 Theile Wasser enthielten Theile:

bei	Abdampfrückstand	Chlor	Salpetersäure	Schwefelsäure	Ammoniak	Kalk	Magnesia	die darin vorhandenen organischen Stoffe reducirten Theile $KaMnO_4$
Brunnen A. Tiefe des Spiegels 78 bis 96 m	33,00	0,73	—	—	kaum Spur	15,01	1,03	0,47
Brunnen B. Tiefe des Spiegels 30,8 m	12,76	0,53	—	1,35	kaum Spur	5,40	0,18	0,18

Wie ersichtlich, zeigen verschiedene Wässer, welche ein und derselben Formation entstammen, erhebliche Unterschiede in ihrer Zusammensetzung. Es ist dies leicht verständlich, da einerseits die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Mineralien bezw. chemischen Verbindungen als Bestandtheile der nämlichen Formation auftreten, an verschiedenen Orten beträchtliche Abweichungen aufweisen und andererseits die Mengenverhältnisse, in denen die einzelnen Stoffe vom Wasser aufgenommen werden, wie aus früheren Erläuterungen erhellt, nicht ausschliesslich von der chemischen Beschaffenheit der durchsickerten Gesteinsschichten abhängig sind.

Bach-, Fluss- und Seewasser. Der Gehalt an gelösten Bestandtheilen ist bei Bach-, Fluss- und Seewässern von der Beschaffenheit der Quellen, aus denen sie schöpfen, von der Zusammensetzung der ober- und unterirdischen Zuflüsse, welche sie erhalten, und endlich von dem Verlauf der bereits erörterten, in Wasserläufen eintretenden Selbstreinigung des Wassers abhängig. Es bedarf keiner Erläuterung, dass stehende und fliessende Wässer in hervorragender Weise der Verunreinigung mit schwebenden Substanzen ausgesetzt sind und dass die letzteren selten ganz darin fehlen. Man pflegt kalk- bezw. magnesiareiche und kalk- bezw. magnesiaarme Wässer als harte und weiche Wässer von einander zu unterscheiden. Wir haben bereits angeführt, dass die Kohlensäure, welche die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens in Lösung hält, bei längerer Berührung mit der Atmosphäre theilweise entweicht und dass in Folge dessen eine entsprechende Menge der betreffenden Carbonate sich abscheidet. Die

Mehrzahl der Fluss- und Seewässer zeigt daher eine nur geringe Härte.

Um die Zusammensetzung der Fluss- und Seewässer noch weiter zu veranschaulichen, stellen wir im Folgenden die Analysen des Wassers einiger bekannten Flüsse und Seen zusammen[1]):

100000 Theile Wasser enthielten Theile:

im	Abdampfrückstände	Chlor	Salpetersäure	Ammoniak	Schwefelsäure	Kalk	Magnesia	Die darin vorhandenen organischen Substanzen reducirten Theile Ka Mn O_4	untersucht von
Rhein bei Cöln . . .	25,00	0,25	Spur	—	1,96	7,49	2,05	1,02	Vohl 21. X. 1870.
Elbe bei Magdeburg	26,00	3,83	0,14	—	4,80	5,60	1,60	0,61	Reichardt XI. 1870.
Oder bei Breslau . .	13,50	0,70	0,12	0,006	1,40	2,90	0,80	1,54	Poleck.
Donau bei Deggendorf	24,70	2,15	0,23	—	—	8,49	—	0,80	Emmerich u. Brunner.
Spree oberhalb Köpenick . . .	19,14	2,13	—	0,011	Spur	5,36		2,77	Tiemann I. 1883.
Züricher See	14,06	—	—	—	0,92	5,66	1,00	nicht bestimmt	Analysen älteren Datums.
Genfer See .	12,80	0,52	—	—	3,81	4,23	1,15	ebenso	
Tegeler See bei Berlin .	18,83	1,26	0,21	0,07	1,02	6,35	0,81	1,29	Finkener 26. II. 1869.

[1]) Diejenigen, welche ausführlichere Auskunft über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen natürlichen Wässer zu erhalten wünschen, verweisen wir auf die sorgfältigen Zusammenstellungen von Wasseranalysen, welche in dem 6th Report of the Rivers Pollution Commission, den bereits citirten Werken von Reichardt und Wolffhügel, sowie in Ferdinand Fischer's chemischer Technologie, Braunschweig 1878 enthalten sind. Den zuletzt erwähnten beiden Monographien sind die soeben angeführten Zahlen grossentheils entnommen.

Wechsel im Gehalt der natürlichen Wässer an den einzelnen Bestandtheilen.

Die Umstände, welche bedingen, ob mehr oder weniger lösliche und unlösliche Substanzen in die natürlichen Wässer gelangen, sind, wie immer von Neuem hervorgehoben werden muss, äusserst mannichfaltig und einem steten Wechsel unterworfen. Je nachdem in der Luft mehr oder weniger Staub vorhanden ist und je nach der Beschaffenheit dieses Staubes können z. B. Meteorwässer schon während des Niederfallens zur Erde sich mehr oder weniger mit fremden Stoffen beladen.

Das Wasser wirkt besonders beim Eintritt der wärmeren Jahreszeit auf das während kälterer Perioden durch gebildetes Eis zertrümmerte und so der Einwirkung der Atmosphärilien zugänglicher gemachte Gestein. Durch starke atmosphärische Niederschläge, sowie durch das Eintreten einer niederen Temperatur können an oder in der Nähe der Erdoberfläche verlaufende Fäulnissprocesse, welche erhebliche Mengen löslicher Stoffe erzeugen, verlangsamt oder sistirt werden; Meteorwässer, welche bei dem raschen Durchströmen der oberen Erdschichten nur im begrenzten Umfange Gelegenheit gehabt haben, lösliche Stoffe aufzunehmen, können sich den Wasserläufen und den über schwer durchlässigen Schichten bereits angesammelten, reichlich mit gelösten Substanzen beladenen Wässern beimischen; profuse Regengüsse können Bestandtheile der obersten Erdschichten in offene Gewässer schwemmen etc. etc. Es ist daher ohne Weiteres ersichtlich, dass das zu verschiedenen Zeiten von derselben Quelle gelieferte oder aus dem nämlichen Brunnen entnommene oder an ein und derselben Stelle aus einem Flusse geschöpfte Wasser nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben, d. h. nicht immer dieselben gelösten und schwebenden Bestandtheile in unveränderlichen Mengenverhältnissen enthalten kann. In der Ebene, wo ein langsameres Vordringen und im Allgemeinen eine grössere Vertheilung der Meteorwässer stattfindet, wo daher mehr Gelegenheit zum Ausgleich der die normalen Mischungsverhältnisse störenden Momente gegeben ist, zeigt das Wasser, wie der eine von uns bei der Untersuchung von Wässern aus der norddeutschen Tiefebene vielfach beobachtet hat, in dem Gehalt an einzelnen Bestandtheilen zu verschiedenen Zeiten gewöhnlich weniger ausgesprochene Verschiedenheiten als das Wasser in gebirgigen Ge-

genden; es ist jedoch selbstverständlich, dass auch in der Ebene das Wasser aus Flüssen, welche in Gebirgen entspringen, sich vielfach ebenso wie Gebirgswasser verhält. Unterschiede in der Zusammensetzung treten ferner zu verschiedenen Zeiten weit mehr bei den in der Nähe der Erdoberfläche entnommenen, als bei den tieferen Erdschichten entstammenden Wässern hervor. Die Gründe dieser Erscheinung bedürfen nach den bei Erörterung der Bodenfiltration gegebenen Erläuterungen keines weiteren Commentars.

Um zu veranschaulichen, in welcher Weise unter Umständen der Gehalt der natürlichen Wässer an einzelnen Bestandtheilen schwankt, theilen wir im Folgenden die Ergebnisse von Beobachtungen mit, welche E. Reichardt[1]) bei der während eines Jahres zwölf Male wiederholten Analyse dreier Wässer und zwar: 1) des Wassers einer aus dem Kalkgebirge in der Nähe von Jena zu Tage tretenden Quelle, 2) des Wassers aus einem verunreinigten Pumpbrunnen in Jena und 3) des Wassers der Saale gemacht hat.

Es enthielten in 100 000 Theilen

die nachstehend verzeichneten Wasser: Theile:		Quellwasser	Saalewasser	Brunnenwasser
Abdampfrückstand . . .	Min.-Zahl	29,00	8,00	160,00
	Max.-Zahl	47,00	31,20	241,00
Salpetersäure	Min.-Zahl	0,11	0,11	6,48
	Max.-Zahl	0,54	0,65	11,77
Chlor	Min.-Zahl	0,52	0,57	8,28
	Max.-Zahl	1,15	2,17	17,74
Schwefelsäure	Min.-Zahl	1,03	0,69	28,88
	Max.-Zahl	2,72	6,35	73,10
Kohlensäure	Min.-Zahl	18,09	6,01	18,76
	Max.-Zahl	36,43	12,84	96,88
Kalk u. Magnesia (Härte)	Min.-Zahl	13,59	2,30	45,20
	Max.-Zahl	18,49	11,69	60,42
Die darin vorhandenen organischen Stoffe reducirten $KaMnO_4$	Min.-Zahl	0,03	0.19	0,36
	Max.-Zahl	0,25	0,82	1,26

[1]) E. Reichardt, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers 1880, Seite 62 und 63.

Einfluss bewohnter Orte auf die Beschaffenheit der Wässer, welche den Untergrund derselben durchströmen.

Wir haben bisher allgemein die Bedingungen ins Auge gefasst, unter denen lösliche und aufgeschwemmte Bestandtheile von den natürlichen Wässern aufgenommen und daraus wieder entfernt werden. Besondere Verhältnisse zur Verunreinigung des Wassers sind in dem Untergrunde bewohnter Orte gegeben, wenn in denselben, was gewöhnlich geschieht, grosse Mengen pflanzlicher und thierischer Ueberreste gelangen. Fäces und Urin, Abfälle aus der Küche, gewerblichen Anstalten u. s. w. kommen dabei in Frage.

Die organische Materie der pflanzlichen Organismen besteht zum grössten Theil aus Kohlehydraten und in naher Beziehung dazu stehenden Verbindungen, zum geringeren Theil aus Eiweisssubstanzen, Fetten u. s. f. Die zuletzt genannten Körperclassen finden sich zumal in dem thierischen Organismus. In den Urin gehen die verschiedenartigsten Verbindungen über. Von organischen Stoffen kommen darin Harnstoff, Harnsäure und Hippursäure in grösserer Menge vor; ausserdem sind Körper, welche der Harnsäure nahe stehen, wie Allantoin, Oxalursäure, Xanthin, Guanin, Kreatin, Kreatinin, ferner einbasische Säuren der aliphatischen Reihe, sowie Oxalsäure, Milchsäure, Glycerinphosphorsäure und die Aetherschwefelsäuren des Phenols, Kresols, Brenzcatechins, Indoxyls und Skatoxyls als organische Harnbestandtheile und Kochsalz, Chlorkalium, Kaliumsulfat, Natriumphosphat, Calcium- und Magnesiumsalze, lösliche Kieselsäure und Ammoniakverbindungen als mineralische Harnbestandtheile zu nennen. In den Fäces befinden sich Mucin, zerfallene Epithelzellen, Reste der Galle (Gallensäuren und Gallenfarbstoffe), Cholesterin, Calciumsalze der höheren Fettsäuren, unverdaute Speisereste pflanzlichen und thierischen Ursprungs, darunter zumal Hornsubstanzen, sowie Cellulose u. s. f.

Wenn diese Stoffe, in engen Räumen zusammengedrängt, bei mangelndem Zutritt des Sauerstoffs der Luft unter dem Einfluss von ungeformten Fermenten und Mikroorganismen in Fäulniss übergehen, so verlaufen wesentlich andere Reactionen als diejenigen sind, welche bei reichlichem Zutritt des Sauerstoffs der Luft eintreten und welche z. B. die in der Ackerkrume vorhandenen organischen Reste rasch in Mineralstoffe verwandeln.

Zur Zeit sind die Fäulnissvorgänge noch ungenügend aufgeklärt. Es spielen dabei bekanntlich Mikroorganismen eine hervorragende Rolle. Wir lassen die betheiligten Mikroorganismen an dieser Stelle absichtlich möglichst bei Seite, um die Aufmerksamkeit des Lesers in erster Linie auf die durch Fäulnissprocesse bewirkten chemischen Veränderungen zu lenken.

Wir wissen, dass Kohlensäure, Wasserstoff, Sumpfgas (Methan), Ammoniak und Schwefelwasserstoff gewöhnliche Producte der Fäulniss organischer Materie sind und dass salpetrige Säure sowie Salpetersäure aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen entstehen, wenn dieselben in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonaten faulen. Auch ist es bekannt, dass der Harnstoff des Urins bei der Fäulniss in kohlensaures Ammoniak übergeht. Ausserdem hat die neuere Forschung eine ganze Reihe von organischen Verbindungen kennen gelehrt, welche unter dem Einfluss von Fermenten und fermentbildenden Mikroorganismen sich aus Eiweisssubstanzen, Fetten und Kohlehydraten bilden. Um dem Leser eine Anschauung von der Mannichfaltigkeit der dabei in Frage kommenden organischen Substanzen zu verschaffen, geben wir im Folgenden eine gedrängte Uebersicht derselben, indem wir gleichzeitig hervorheben, dass diese Reihe durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht und dass wir noch weit davon entfernt sind, alle Producte der Fäulniss von Eiweisskörpern, Fetten und Kohlehydraten zu kennen.

Als Producte der Fäulniss von Eiweisssubstanzen sind Peptone, Amidoderivate von ein- und zweibasischen Säuren der fetten Reihe (Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure etc.), Säuren der fetten Reihe (Valeriansäure, Buttersäure u. s. f.), monosubstituirte Ammoniake, Trimethylamin, Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Tyrosin, Hydroparacumarsäure, Paroxyalphatoluylsäure, Hydrozimmtsäure und Alphatoluylsäure seit einiger Zeit bekannt; ausserdem verdienen die von L. Brieger[1]) unter den Producten der Fäulniss von Proteïnsubstanzen aufgefundenen organischen Basen: Cholin, Neuridin, Neurin, Muscarin, eine mit dem Aethylendiamin isomere Base, Gadinin, Cadaverin (Pentamethylendiamin), Putrescin, Saprin, Mydaleïn, Dimethylamin und Triäthylamin, unter denen Neurin, Muscarin, die Isomere des Aethylendiamins und Mydaleïn durch hervorragend giftige Eigenschaften ausgezeichnet sind, besondere Beachtung. Die Fette zerfallen bei Fermentationen zunächst in

---

[1]) Ueber Ptomaine und Weitere Untersuchungen über Ptomaine von L. Brieger. Berlin 1885.

Glycerin und Fettsäuren; Stärke wird durch ungeformte Fermente allmählich in Zucker übergeführt, woraus durch fermentbildende Mikroorganismen Alkohole, Aldehyde und Säuren der fetten Reihe entstehen können. F. Hoppe-Seyler[1]) hat dargethan, dass Cellulose bei Fermentationen, welche durch eine bestimmte, im Schlamm von Flüssen, Bächen und Seen enthaltene Spaltpilzart (Amylobacter von van Tieghem) eingeleitet werden, ohne nachweisbare Bildung von Zwischenproducten allmählich in Kohlensäure und Methan zerfällt. Der genannte Autor hat bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, dass die bei Fermentationen häufig beobachtete Reduction anwesender Sulfate zu Sulfiden (von Eisensulfat zu Schwefeleisen und Gyps zu Schwefelcalcium) durchaus nicht im Verlauf eines selbständigen chemischen Processes erfolge, sondern auf secundären Reactionen beruhe, welche durch die bei Gährungen ausgelöste chemische Energie ermöglicht werden. — Endlich sind als Producte einer eigenartigen, mit der obigen Fermentation der Cellulose allem Anschein nach in keinerlei Zusammenhang stehenden Verwesung von Kohlehydraten die chemisch ungenügend charakterisirten, schwierig völlig zu oxydirenden Körper zu nennen, welche als Huminsubstanzen (Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure, Geïnsäure etc.) bezeichnet worden sind und aus denen die in den reineren natürlichen Wässern vorhandenen organischen Stoffe zum grösseren Theil bestehen.

Aus der vorstehenden Schilderung erhellt, dass die verschiedenartigsten organischen Verbindungen in Wässer gelangen können, welche einen mit organischen Abfällen verunreinigten Boden auslaugen. Gleichzeitig treten auch Mineralverbindungen in grösserer Anzahl in solche Wässer über. Dieselben haben meist Gelegenheit, Phosphate, Sulfate und Chloride der Alkalimetalle aufzunehmen, welche sich in thierischen Dejectionen, sowie pflanzlichen und thierischen Ueberresten finden, und beladen sich ausserdem mit weiteren Mengen löslicher Salze des Calciums und Magnesiums, welche durch Einwirkung der bei der Fäulniss gebildeten Säuren: Kohlensäure und Salpetersäure, auf die Bestandtheile des Bodens entstehen.

Die Verunreinigungen des Bodens sind ungleichartig. Aus den Eiweisskörpern bilden sich bei Fermentationen andere Producte, als aus Fetten und Kohlehydraten. Ein und dieselbe organische Materie kann durch Fermentationen, welche unter verschiedenen Bedingungen verlaufen, in verschiedener Weise verändert werden

---

[1]) F. Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiologische Chemie 1886. X. Band. 5. Heft, Seite 401.

Wir brauchen daher nicht besonders hervorzuheben, dass die mit Fäulnissproducten verunreinigten Wässer nicht immer die nämlichen und besonders nicht alle oben angeführten Verbindungen enthalten.

An welchen Eigenschaften sind nun mit Fäulnissproducten verunreinigte Wässer zu erkennen? Der Gedanke liegt nahe, darin die organischen Verbindungen aufzusuchen, welche Fäulnissproducte sind und welche sich in den von Fäulnissproducten freien Wässern niemals finden. Allein es kommen dabei so mannichfach verschiedene Verbindungen in Frage, dieselben sind selbst in stark verunreinigten Wässern immer in so geringer Menge vorhanden, werden darin so leicht weiter zersetzt, und der analytische Nachweis einzelner von ihnen in sehr verdünnten Lösungen bietet zur Zeit noch so grosse Schwierigkeiten dar, dass man denselben bis jetzt in den natürlichen Wässern kaum versucht und sich bei der Wasseranalyse bisher auf allgemeine Reactionen der organischen Stoffe beschränkt hat.

Der Nachweis der fraglichen Verunreinigung der Wässer ist daher auf andere Weise zu führen. Wir wollen versuchen, im Folgenden zu erläutern, an welchen allgemeineren Eigenschaften mit Fäulnissproducten verunreinigte Wässer als solche zu erkennen sind.

Eine mit Fäulnissproducten beladene Bodenlauge wird Reste organisirter Materie und Mikroorganismen enthalten, insofern die schwebenden Stoffe daraus durch eine ausreichende Bodenfiltration noch nicht entfernt sind; sie wird sehr intensive Reactionen auf organische, zumal stickstoffhaltige Verbindungen geben, da, wie erwähnt, die bei mangelndem Sauerstoffzutritt verlaufenden Fermentationen organische Materie nicht alsbald vollständig mineralisiren; sie wird gewöhnlich hohe Härtegrade zeigen, da Kohlensäure ein stetes Product von Fäulnissprocessen ist und die in kohlensäurehaltigem Wasser löslichen Carbonate des Calciums und Magnesiums kaum jemals im Untergrunde bewohnter Orte fehlen; sie wird grössere Mengen von bei allen Fäulnissprocessen gebildetem Ammoniak enthalten, wenn sie von dem Fäulnissherde bis zu dem Orte der Entnahme weitere Strecken des diese Verbindung energisch zurückhaltenden Bodens nicht passirt hat; sie kann salpetrige Säure enthalten, wenn Fermentationen darin noch andauern, oder wenn sie auf dem Wege vom Fäulnissherde bis zur Entnahme sauerstoffreichen Luftschichten nicht begegnet ist; es können sich darin grössere Mengen von Salpetersäure befinden, wenn ein reichlicher Zutritt sauerstoffhaltiger Luft zu den Fäulnissherden des Bodens das Eintreten der Salpetersäuregährungen bereits ermöglicht hat. Schwefelwasserstoff wird in faulender Bodenlauge vorhanden sein,

so lange dieselbe nicht mit eisenoxydhaltigen Erdschichten oder sauerstoffreicher Luft in Berührung gekommen ist, wodurch die betreffende Verbindung leicht unter Bildung von Schwefeleisen, beziehungsweise Abscheidung von Schwefel zersetzt wird. Ausser den angeführten eigentlichen Fäulnissproducten werden in die gefaulte Bodenlauge diejenigen löslichen Mineralstoffe gelangen, welche in den faulenden Stoffen bereits präformirt enthalten sind und daher gleichzeitig mit den Fäulnissproducten von dem Wasser aufgenommen werden. Phosphate, Sulfate, Chloride der Alkalimetalle und unter den letzteren zumal Kochsalz kommen, wie bereits angeführt wurde, hierbei besonders in Frage. Ein hoher Kochsalzgehalt des Grundwassers entstammt vielfach dem Urin; Kalisalze gelangen häufig aus faulenden Fleischtheilen in das Wasser. Ein hoher Kaligehalt deutet jedoch nicht unter allen Umständen auf faulige Verunreinigungen, da das Grundwasser Kaliverbindungen auch aus der Asche der Brennmaterialien auslaugen kann, welche allerdings meist zusammen mit pflanzlichen und thierischen Ueberresten in den Boden gelangt.

Die erläuterten Eigenschaften eines mit Fäulnissproducten verunreinigten Wassers sind mit Hülfe des Mikroskops und der chemischen Analyse unschwer zu erkennen. Auf diese Eigenschaften ist daher ein Wasser zu prüfen, wenn man ein Urtheil über eine etwaige Verunreinigung desselben mit faulender Bodenlauge gewinnen will.

Von den Fäulnissproducten und den dieselben begleitenden Substanzen, welche das Wasser an irgend einer Stelle eines verunreinigten Untergrundes aufnimmt, bleiben nur wenige längere Zeit darin. Die früher geschilderten Wirkungen der Bodenfiltration bedingen, dass die Bodenlauge immer reiner wird, je weitere Strecken sie im Untergrunde zurücklegt. Die schwebenden Bestandtheile, darunter die Reste organisirter Materie und auch die Mikroorganismen, die leicht veränderlichen organischen Verbindungen, Ammoniak, salpetrige Säure, Phosphorsäure und Kalisalze werden daraus zuerst entfernt, während davon die Sulfate, Nitrate und Chloride des Natriums, des Calciums und Magnesiums, wie auch die durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Carbonate der zuletzt genannten beiden Elemente oft auf weitere Entfernungen fortgeführt werden.

Wenn man ermitteln will, ob gefaulte oder faulende Bodenlauge direct in irgend ein Wasser gelangt, so hat man dasselbe auf die Anwesenheit von Resten organisirter Materie, auf das Vorhandensein einer grösseren Anzahl von Mikroorganismen, auf gelöste organische Substanzen, auf Ammoniak, salpetrige Säure, und, wo möglich, auch auf Kaliumsalze, d. h. auf diejenigen Bestand-

theile der Bodenlauge, welche daraus durch Bodenfiltration am leichtesten entfernt werden, in erster Linie zu prüfen. Wenn neben grösseren Mengen dieser Stoffe erhebliche Quantitäten von Nitraten, Sulfaten, Chloriden und Carbonaten des Natriums, Calciums und Magnesiums in einem Grundwasser zugegen sind, so wird dadurch die Verunreinigung desselben mit Fäulnissproducten um so deutlicher angezeigt. Wenn die zuletzt erwähnten, schwierig von dem Boden zurückgehaltenen Salze sich indessen ohne die zuerst angeführten Substanzen oder neben nur sehr geringen Mengen der zuerst erwähnten Körper in einem Grundwasser befinden, so ist man durchaus zu der Annahme berechtigt, dass das Wasser, selbst wenn eine Verunreinigung desselben mit Fäulnissproducten stattgefunden hat, vor der Entnahme dem reinigenden Einflusse einer ausgiebigen Bodenfiltration ausgesetzt gewesen ist. Durch den ausschliesslichen Nachweis von Sulfaten, Nitraten und Chloriden in einem Grundwasser kann man daher keinen Aufschluss darüber erlangen, ob sich in demselben noch wesentliche Mengen von den eigentlichen Fäulnissproducten befinden.

Es ist bekannt, dass verschiedene Grundwasserströme in dem Untergrunde oft nahe bei einander, durch undurchlässige oder wenig durchlässige Schichten getrennt, von den höher gelegenen Punkten nach den tieferen Stellen fliessen und dass stagnirendes Grundwasser sich zuweilen auf Mulden undurchlässiger Schichten in grösserer Menge ansammelt. Ob faulende Bodenlauge sich rascher oder langsamer fortbewegt, rascher oder langsamer grösseren Mengen reineren Wassers beimischt, wird hauptsächlich durch diese Verhältnisse bedingt. Es ist somit ohne Weiteres verständlich, dass in geringer Entfernung von einander in den Boden eingelassene Brunnen unter Umständen Wasser von durchaus verschiedenem Gehalt an gelösten und schwebenden Bestandtheilen liefern, und dass nicht in jeden Brunnen, welcher sein Wasser aus dem Untergrunde bewohnter Orte schöpft, faulende Bodenlauge direct oder unvollständig filtrirt gelangen wird. Da sich häufig Risse in den undurchlässigen Schichten bilden, sind allerdings fast alle durch einen stark verunreinigten Boden niedergetriebene Brunnen, und unter ihnen besonders diejenigen, welche ihr Wasser den oberen Erdschichten entnehmen, dieser Eventualität in höherem oder geringerem Grade ausgesetzt.

Um zu veranschaulichen, bis zu welchem Grade Verunreinigungen unter geeigneten Bedingungen von der Bodenlauge aus in Brunnen gelangen, führen wir an, dass z. B. J. Fodor[1]) bei der

[1]) J. Fodor, Boden und Wasser, Seite 286 und 287. Braunschweig 1882.

Untersuchung der Pester Brunnen Wässern begegnet ist, welche in 100 000 Theilen

bis zu 584,5 Theile feste Rückstände,
„ „ 77,7 „ Chlor,
„ „ 135,0 „ Salpetersäure (N_2O_5),
„ „ 0,51, ja sogar 21,8 Theile salpetrige Säure, N_2O_3, sowie
„ „ 13,0 Theile Ammoniak

enthielten, und deren in 100 000 Theilen vorhandene organische Substanzen bis zu 17,6 Theile Kaliumpermanganat reducirten.

Die angeführten Werthe sind allerdings aussergewöhnlich hohe, hinter welchen die bei der Analyse stark verunreinigter Wässer anderer Städte gefundenen Zahlen meist sehr erheblich zurückbleiben. Auch in Pest ergeben sich andere Durchschnittszahlen, so wurden z. B. in 80 Brunnen des durch stark verunreinigten Untergrund ausgezeichneten Josefsstadttheiles auf 100 000 Theile berechnet im Mittel gefunden:

299 Theile feste Rückstände,
39,4 „ Chlor,
63,2 „ Salpetersäure,
0,02 „ salpetrige Säure,
0,46 „ Ammoniak, und zur Oxydation der organischen Stoffe erforderlich:
1,45 „ Kaliumpermanganat.

Verunreinigungen der Wasserläufe, Teiche und Seen.

Den Wasserläufen, Teichen und Seen werden aus Aborten, sowie durch Abwässer aus Haushaltungen, landwirthschaftlichen und anderen gewerblichen Betrieben etc. vielfach dieselben Substanzen direct zugeführt, welche in dem verunreinigten Untergrunde bewohnter Orte vorhanden sind.

Manche Wasserläufe haben auch die verschiedenartigsten Abwässer der Grossindustrie aufzunehmen. Wir wollen versuchen, die Natur dieser Abwässer etwas näher zu kennzeichnen. Von der Textilindustrie gehen mannichfache Verunreinigungen aus. Die Wollwäschereien, Bleichereien, Färbereien und Druckereien schicken in ihren Abwässern Seife, Walkerde, Leim, Blut, Koth, Farbstoffe und Chemikalien in die Wasserläufe. Beim Rosten der Lein- und Hanffaser gehen eiweissartige Substanzen in Fäulniss über, Pflanzenfette werden dabei zersetzt, indem die bereits im vorigen Capitel charakterisirten Producte entstehen. Verunreinigun-

gen mit leicht zersetzlichen, theilweise faulenden organischen Verbindungen gehen von Papierfabriken, Stärke- und Zuckerfabriken, Brauereien und Spiritusbrennereien, sowie Leimfabriken und Gerbereien aus.

Arsen, sowie seine Sauerstoff- und Schwefelverbindungen finden mancherlei gewerbliche Anwendungen, so metallisches Arsen bei der Schrotbereitung, arsenige Säure bei der Darstellung grüner Malerfarben, Arsensäure als Oxydationsmittel in der Theerfarbenindustrie, arsenige Säure und Arsensäure als Beizen in Färbereien und Druckereien, Schwefelarsen (Rhusma) als Mittel zum Enthaaren thierischer Häute u. s. f. Von alle den genannten Betrieben können Abwässer ausgehen, in denen beachtenswerthe Mengen von Arsen enthalten sind.

Die Abwässer der Gasfabriken enthalten neben theerigen Bestandtheilen zumal Ammoniakverbindungen (Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium, Schwefelammonium), und mannichfaltig verschiedene chemische Verbindungen ergiessen sich mit den Abwässern chemischer Fabriken in die Wasserläufe u. s. f.

Wenn die mit faulenden Abfällen beladenen Abwässer in Flüsse, Seen etc. gelangen, so verlangsamen sich in Folge der stattfindenden Verdünnung die Fermentationen, sie hören zum Theil ganz auf oder nehmen unter veränderten Bedingungen einen anderen Verlauf. Die in den Abwässern verschiedener Fabriken vorhandenen, gelösten chemischen Verbindungen setzen sich vielfach unter Erzeugung von Niederschlägen um, und die bereits Seite 10 bei Besprechung der Selbstreinigung der Wasserläufe erörterten Umstände bedingen, dass die den Flüssen, Seen etc. zugeführten Verunreinigungen nach einiger Zeit darin nicht mehr nachzuweisen sind. Ob ein Fluss im Stande ist, grössere oder geringere Verunreinigungen auf die angegebene Weise zu bewältigen, hängt besonders von seiner Wassermenge und der Stärke seiner Strömung ab. Stagnirende oder langsam fliessende Gewässer von geringer Mächtigkeit werden durch zugeführte organische Verunreinigungen zuweilen geradezu in Fäulnissherde verwandelt, in denen die verschiedenartigsten Fermentationen verlaufen. Auch starke Verunreinigungen mit Mineralstoffen, besonders mit löslichen Calcium- und Magnesiumsalzen aus chemischen Fabriken, mit aufgeschwemmten Erden und löslichen Metallsalzen, z. B. Eisenvitriol aus Bergwerken, können sich bei Gewässern von geringer Mächtigkeit in unangenehmster Weise bemerkbar machen und die allgemeinere Verwendung der betreffenden Wässer verhindern.

Künstliche Reinigung der Abwässer.

Die soeben erwähnten Uebelstände veranlassen die Behörden immer mehr, mit Strenge darauf zu achten, dass besonders in kleine Wasserläufe nicht ungebührlich viel Verunreinigungen gelangen und dass toxische Substanzen von den Wasserläufen überhaupt fern gehalten werden.

Die industriellen Anstalten können den an sie nach dieser Richtung gestellten Anforderungen meist Genüge leisten, indem sie die stark verunreinigten von den weniger verunreinigten Wässern sondern und aus den ersteren die gröberen Verunreinigungen entfernen, bevor sie dieselben in die öffentlichen Wasserläufe entlassen.

Die Reinigung der Abwässer geschieht sowohl auf rein mechanischem Wege als auch unter Zuhülfenahme chemischer Mittel, indem man sich entweder darauf beschränkt, die Abscheidung der suspendirten Substanzen in rationell angelegten Klärbassins, beziehungsweise mit Hülfe anderer mechanischer Vorrichtungen, Centrifugalmaschinen u. s. f. zu bewirken oder indem man durch chemische Fällungen auch einen Theil der gelösten Stoffe aus den Schmutzwässern entfernt. Das Absetzen der schwebenden Bestandtheile ist ausser durch Erzeugung chemischer Niederschläge zuweilen auch dadurch zu fördern, dass man in dem zu reinigenden Wasser kleine Mengen einer leicht und fein zu vertheilenden, sowie schnell zu Boden sinkenden Substanz, z. B. amorphe Kieselsäure, Thon, Schlemmkreide etc., aufrührt, welche die ursprünglich vorhandenen suspendirten Stoffe mit niederreisst.

In letzterer Zeit bedient man sich des Oefteren auch eines von der Firma Franz Rothe Söhne in Bernburg ausgeführten, durch Patente geschützten Apparates (des sogenannten Rothe-Röckner'schen Apparates[1]), um die Abscheidung aufgeschwemmter Stoffe aus Schmutzwässern zu beschleunigen. In diesem Apparat geschieht die Klärung, während das Wasser, von einer Luftpumpe angesogen, langsam in einem, mit geeigneten Vorrichtungen zum Zurückhalten der suspendirten Substanzen versehenen, eisernen Cylinder emporsteigt.

Nach E. Reichardt[2]), welcher sich vielfach mit der Reinigung von Abwässern beschäftigt hat, sind gelöschter Kalk, namentlich magnesiahaltiger, und Süvern'sche Masse, d. i. eine mit wenig

---

1) Siehe J. König, Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen, nebst Mittel zur Reinigung der Schmutzwässer. Berlin 1887, S. 186.

2) Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, S. 109, speciell S. 125.

Theer versetzte Mischung von Kalk und Chlormagnesium, Fällungsmittel, welche in vielen Fällen zum Ziele führen, in vortrefflicher Weise die Abscheidung einer grossen Anzahl mineralischer und organischer Substanzen, zumal von Farbstoffen, organischen Säuren u. s. f., bewirken und auch eine vollständige Entfernung des Arsens aus arsenhaltigen Abwässern ermöglichen. Als gleichzeitig mechanisch und chemisch wirkende Fällungsmittel sind ferner thonreiche, mit Schwefelsäure aufgeschlossene Silicate, welche ausser fein vertheiltem Thon und Kieselsäurehydrat Aluminiumsulfat enthalten, Ferrosulfat, Eisenchlorid, Manganchlorür, Zinkchlorid, durch Säuren löslich gemachte Calcium- und Magnesiumphosphate u. s. f., in Verbindung mit der Kalkfällung in Vorschlag gebracht worden.

Die mit und ohne Fällungsmittel erhaltenen Bodensätze sind zuweilen als Düngemittel vortheilhaft zu verwerthen; aus der aus seifehaltigen Abwässern gewonnenen Kalkfällung können durch Zersetzen mit Salzsäure die Fettsäuren wieder gewonnen werden etc.

Ob in einem gegebenen Falle die Kalkfällung genügt, oder ob gleichzeitig andere Fällungsmittel, wie Alaun, bezw. andere lösliche Thonerdeverbindungen, oder Eisenvitriol u. s. f. in Anwendung zu bringen sind, ob behufs Beförderung des Absetzens der suspendirten Substanzen der Zusatz einer leicht aufschwemmbaren, fein zu vertheilenden, amorphen Substanz angezeigt ist u. s. f., hängt natürlich von der Natur der in den Abwässern vorhandenen Verunreinigungen ab; der Sachverständige kann diese Fragen nur von Fall zu Fall entscheiden, und weitere allgemeine Vorschriften lassen sich nach dieser Richtung nicht geben.

Um Missverständnissen vorzubeugen, bemerken wir auch ausdrücklich, dass man von der Wirkung der obigen Fällungsmittel nicht allzu viel erwarten darf und dass diejenigen Unrecht haben, welche sie als Universalmittel zur Reinigung aller Arten von Abwässern, beziehungsweise zur Abscheidung von allen möglichen mineralischen und organischen Körpern anpreisen.

Eine zu einem Schmutzwasser gesetzte Substanz kann eine reinigende Wirkung im chemischen Sinne nur dann ausüben, wenn sie entweder mit den vorhandenen mineralischen und organischen Körpern schwer-, bezw. unlösliche Verbindungen eingeht, oder, wie manche Oxydationsmittel, die anwesenden organischen Stoffe mehr oder weniger vollständig zerstört. Zu beachten ist allerdings, dass sehr voluminöse Niederschläge, die in unreinen Wässern erzeugt werden, den letzteren durch blosse Flächenanziehung gewisse Antheile gelöster Substanzen entziehen können; allein die in solche Fällungen übergehenden Mengen an und für

sich löslicher Verbindungen z. B. von Kalisalzen sind sehr gering und fallen bei den erörterten Reinigungsprocessen kaum ins Gewicht.

Betrachtet man die Dinge von dem soeben erläuterten Standpunkte aus, so ist es klar, dass gelöste stickstoffhaltige organische Stoffe, ebenso wie Kalium- und Ammoniakverbindungen sich z. B. aus Sielwässern oder den Abwässern von Brennereien und Brauereien dadurch nicht entfernen lassen, dass man diese Wässer nach einander mit Aluminium- bezw. Magnesiumsulfat und überschüssigem Kalk versetzt. Ebenso ist es einleuchtend, dass eine gleichartige Behandlung der Abwässer von Zuckerfabriken nicht dazu beitragen kann, den Gehalt dieser Abwässer an gelösten, dem Zucker verwandten, organischen Stoffen zu vermindern, da dieselben mit den zugesetzten Reinigungsmitteln unlösliche Verbindungen nicht eingehen. Im Gegentheil wirkt Kalk [1]) in diesem Falle auf vorhandene unlösliche organische Materie zersetzend ein, was zur Folge hat, dass weitere Mengen organischer Stoffe sich in dem betreffenden Wasser auflösen.

Solcher Abwässer entledigt man sich im Allgemeinen am zweckmässigsten, indem man zu der Bodenfiltration seine Zuflucht nimmt und mit denselben angemessen grosse Flächen zu dem Ende aptirten Landes überrieselt. Dieses Verfahren ist bekanntlich auf die Sielwässer vieler grosser Städte im grossartigsten Maassstabe und mit bestem Erfolge in Anwendung gebracht worden.

Leider kann nicht immer, wo dies aus den im Vorstehenden entwickelten Gründen angezeigt erscheint, eine Reinigung der Abwässer durch Bodenfiltration eintreten, da es in der Nähe von Fabriken häufig an geeigneten Rieselfeldern fehlt. — Für die Berieselung muss nämlich ein ausreichender Flächenraum, sowie ein einigermaassen durchlässiger Boden zur Verfügung stehen, wenn dieselbe befriedigende Ergebnisse liefern soll.

Wenn diese Verhältnisse nicht zutreffen, muss man sich damit begnügen, die Abwässer auf irgend eine Weise — mit oder ohne künstliche Erzeugung eines Niederschlages — in Klärbassins oder mit Hülfe anderer mechanischer Vorrichtungen — von den aufgeschwemmten Verunreinigungen zu trennen und die geklärten Wässer baldmöglichst grösseren Wasserläufen zuzuführen.

Die Anwesenheit überschüssigen Calciumhydrats in den geklärten Abwässern ist insofern von einiger Bedeutung, als dadurch

[1]) Siehe: Die Ergebnisse der amtlichen Verhandlungen über die Reinigung der Abflusswässer aus Rohzuckerfabriken in der Campagne 1884/85. Beilage zum Novemberheft des Jahrgangs 1886 der Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs.

die Entwickelung von Mikroorganismen und damit das Eintreten von Fermentationen beeinträchtigt wird. Diese Wirkung geht allerdings rasch vorüber; sie hört auf, sobald das Calciumhydrat auf irgend einem Wege — durch die Kohlensäure der Luft oder durch ein hinzutretendes kohlensäurereiches Wasser — in Calciumcarbonat umgewandelt worden ist.

J. König[1]) empfiehlt, die geklärten, an gelösten organischen Stoffen noch reichen Abwässer mit Hülfe von Gradirwerken oder anderen Vorrichtungen mit Luft zu sättigen, da das Eintreten von Fermentationen in derartigen Wässern unvermeidlich, ja behufs schneller Mineralisirung der gelösten organischen Verunreinigungen erwünscht sei, durch die Anwesenheit überschüssigen Sauerstoffs aber am sichersten verhindert werde, dass die Gährungen einen übeln, die Nachbarschaft durch Verbreitung von Fäulnissgerüchen etc. belästigenden Verlauf nehmen.

Zu dem gleichen Zwecke ist neuerdings der Zusatz von Oxydationsmitteln, z. B. von mangansaurem Natrium und Schwefelsäure, zu den geklärten Abwässern in Vorschlag gebracht. Es sollen dadurch die am leichtesten verjährbaren organischen Substanzen zerstört und in Folge dessen die lästigen Fermentationen ebenfalls hintangehalten werden.

In den Abwässern von Salinen, Sodafabriken und von Fabriken, welche Abraumsalze der Salzlager verarbeiten, sind häufig neben Kochsalz und anderen Alkalimetallsalzen erhebliche Mengen von Chloriden und Sulfaten des Calciums und Magnesiums enthalten. Der Einverleibung dieser Abwässer in grössere Ströme stehen wesentliche Bedenken nicht entgegen; aber die Härte des Wassers kleinerer Wasserläufe wird dadurch ungebührlich gesteigert und das Wasser derselben aus diesem Grunde zu den meisten gewerblichen Verwendungen untauglich. Wenn grössere Wasserläufe für den gedachten Zweck nicht zur Verfügung stehen, so bleibt daher nichts übrig, als solche Wässer an Orten, an denen eine Benachtheiligung von Brunnen nicht oder am wenigsten zu befürchten ist, in den Boden versickern zu lassen, sie also dem Grundwasserstrome zu übergeben, da auf diesem Wege die wünschenswerthe Vertheilung der in kleinen Mengen harmlosen Salze noch am schnellsten erreicht wird. Möglichst genaue, vorherige Erhebungen über Stärke, Geschwindigkeit und Richtung der in Frage kommenden Grundwasserströme sind dabei angezeigt.

---

[1]) Das mehrfach citirte Werk Seite 76.

J. König hat die Methoden, welche bei der Reinigung der verschiedensten Abwässer bisher in Anwendung gekommen sind, in der in diesem Capitel wiederholt angeführten Monographie: „Die Verunreinigung der Gewässer etc.“ sehr ausführlich zusammengestellt. Wir verweisen auf dieses Werk in allen Fällen, wo weitere Auskunft über die Reinigung eines bestimmten Abwassers erwünscht sein sollte.

Temperatur der natürlichen Wasser.

Die Temperatur der natürlichen Wasser ist von dem Wärmegrad ihrer Umgebung abhängig. Die Temperatur schwankt daher bei den Tagewässern und den in der Nähe der Erdoberfläche entnommenen Wässern mit den Temperaturveränderungen der Atmosphäre und der oberen Bodenschichten. Das Quellwasser und das Wasser der etwas tieferen Brunnen hat gewöhnlich und nahezu constant die mittlere Jahrestemperatur des Entnahmeortes, und nur Wässer, deren Speisungsgebiet aussergewöhnlich tief liegt, zeigen andauernd höhere Wärmegrade. Beträchtliche Temperaturschwankungen von Quell- und Brunnenwässern deuten darauf hin, dass den betreffenden Wässern auf kurzen Wegen Sickerwässer zuströmen oder dass dieselben in directer Verbindung mit Tagewässern, d. h. den Wässern von Flüssen, Seen, Teichen etc. stehen.

II.

Entnahme der Wasserproben.

Für die Beurtheilung der Beschaffenheit eines Wassers sind geringe Verschiedenheiten im Gehalt des Wassers an einzelnen Substanzen häufig von wesentlicher Bedeutung. Kleine Mengen zufälliger Verunreinigungen, welche in die zur Untersuchung verwandte Wasserprobe gelangt sind und von der Analyse alsbald verzeichnet werden, können daher das Urtheil über das betreffende Wasser unter Umständen bedeutend beeinflussen.

Aus diesem Grunde muss die Entnahme der für die Untersuchung bestimmten Wasserproben mit grösster Sorgfalt geschehen.

Als Sammelgefässe dienen wohlgereinigte Glasflaschen, am besten mit eingeschliffenen Glasstöpseln. Glasgefässe sind Stein-

gutflaschen oder thönernen Behältern, von deren Reinheit im Inneren man sich nicht durch den Augenschein überzeugen kann, entschieden vorzuziehen. Körke, welche man zum Verschliessen der Gefässe benutzen will, lässt man längere Zeit in reinem destillirtem Wasser liegen und versieht sie nach dem Trocknen möglichst mit einem Paraffinüberzuge.

Man füllt die Gefässe zweckmässig, indem man sie in das zu untersuchende Wasser eintaucht, wobei man die staubige Oberfläche, wie auch den trüben Untergrund vermeiden muss.

Die Flaschen werden nach dem Füllen wieder entleert, mehrfach mit dem zu untersuchenden Wasser ausgeschwenkt und dann erst endgültig damit angefüllt.

Pumpt man Wasser aus einem Brunnen, so lässt man das zunächst auslaufende Wasser, welches längere Zeit in den Röhren gestanden hat, fort und sammelt erst die später fliessenden Antheile.

Leitungswasser nimmt man aus einer häufig gebrauchten Röhre und nicht aus einem Sammelbehälter; auch in diesem Falle verwirft man das zuerst auslaufende Wasser.

Will man für die Untersuchung Wasser aus verschiedenen Tiefen eines Brunnens, Flusses, Sees etc. schöpfen oder in dem Wasser auch gelöste Gase, wie freie Kohlensäure und Sauerstoff, bestimmen, so verfährt man in folgender Weise:

Man verschliesst die Sammelflasche mit einem doppelt durchbohrten, wohl gereinigten Kautschukstopfen, in dessen einer Durchbohrung eine fast bis zum Boden des Gefässes reichende Glasröhre steckt. Das über den Kork hervorragende, ausserhalb der Flasche befindliche Ende dieser Röhre ist zu einer Spitze ausgezogen. Das in der zweiten Durchbohrung steckende Glasrohr schliesst genau mit der unteren Fläche des Kautschukstopfens ab und das andere Ende dieses Glasrohres wird oberhalb des Stopfens mit einer dünnen Leitungsröhre aus Guttapercha, Metall etc. fest verbunden, welche man durch einen am oberen Ende eingeschalteten Hahn oder durch Zusammendrücken eines daselbst angebrachten Kautschukansatzes nach Belieben abschliessen kann und welche als Saugrohr dient. Der Flaschenhals ist mit einem Kranz aus fester Schnur umwickelt, an welchem unterhalb der Flasche ein Gewicht aufgehängt und ausserdem eine Schnur zum Hinablassen der Flasche in das Wasser befestigt ist. Auf dieser Schnur wird zweckmässig ein Maassstab verzeichnet, wenn die Wasserprobe aus einer bestimmten Tiefe entnommen werden soll.

Will man die Flasche füllen, so lässt man sie mit verschlossenem Saugrohr bis zu der gewünschten Tiefe in das Wasser hinab.

Oeffnet man alsdann das Rohr, damit die Luft aus der Flasche ungehindert austreten kann, so strömt an deren Stelle das Wasser ein und füllt nach kurzer Zeit das Gefäss an. Um sicher zu sein, nur Wasser aus der betreffenden Tiefe aufzusammeln, saugt man mittelst des Leitungsrohres wiederholt den Inhalt des Schöpfgefässes an Wasser ab, indem man bei den Unterbrechungen des Aufsaugens das Saugrohr schliesst, um einen Rückfluss des Wassers in demselben zu verhindern.

Man zieht sodann die Flasche bei geschlossenem Saugrohre schnell herauf und verschliesst sie sofort auf die weiter unten erörterte Weise. Während des Passirens der oberen Wasserschichten kann eine Diffusion von Wasser aus dem Inneren der Flasche in das umgebende Wasser und umgekehrt nur durch die früher erwähnte enge Glasspitze stattfinden. Es ist das eine Fehlerquelle, welche, schnelles Operiren vorausgesetzt, vernachlässigt werden darf.

Bunsen [1]) hat eine einfache Vorrichtung angegeben, welche auch diese Fehlerquelle vermeidet. Derselbe verschliesst das Sammelgefäss nicht mit einem durchbohrten, mit Glasröhren versehenen Stopfen, sondern überbindet die Oeffnung desselben mit einer vulcanisirten Kautschukplatte, welche vermöge ihrer Elasticität dem im Vorstehenden beschriebenen Saugrohr einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen des Saugrohres aber die Mündung vollständig wieder schliesst. Man senkt in diesem Falle das mit reinem Wasser gefüllte, auf die erläuterte Weise hergerichtete Sammelgefäss nach Einführung des Saugrohres in die beabsichtigte Tiefe, saugt so lange Wasser auf, bis man den Inhalt des Schöpfgefässes wiederholt durch Wasser aus der zu untersuchenden Wasserschicht ersetzt hat, entfernt das Saugrohr und zieht die Flasche aus der Tiefe empor.

B. Lepsius [2]) empfiehlt für die Entnahme von Wasserproben aus Bohrlöchern verschiedener Tiefe den nebenstehenden Apparat (Fig. 1):

Derselbe besteht, wie aus der Skizze ersichtlich ist, aus einem Eisengestell, dessen oberer Teller einen mit Quecksilber vollständig gefüllten, circa 300 ccm fassenden Kolben *A* trägt. In einer der beiden Durchbohrungen des Stopfens steckt ein mehrfach gebogenes Glasrohr *a*, welches nach dem Umdrehen des Kolbens mit Quecksilber gefüllt wird, in der zweiten Durchbohrung ein in eine Capillare auslaufendes, ebenfalls mit Quecksilber gefülltes

---

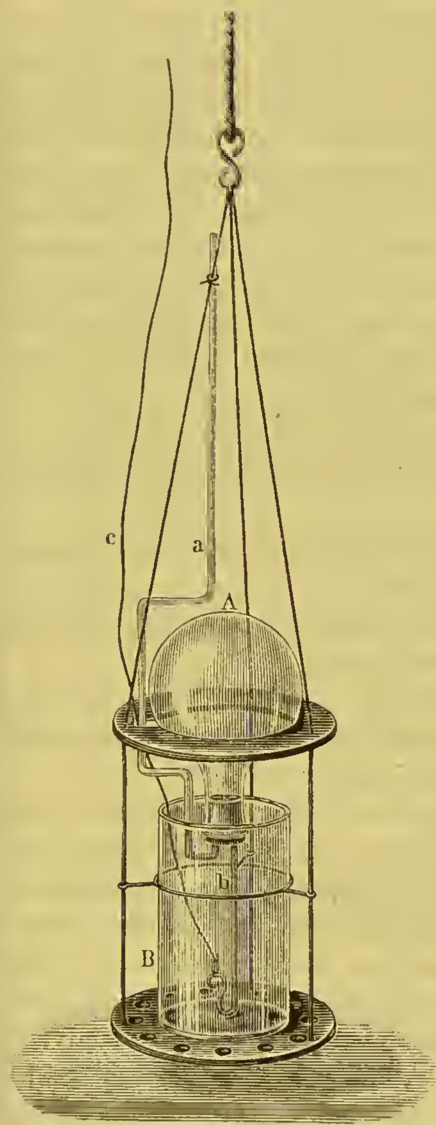
[1]) Robert Bunsen, Gasometrische Methoden, Seite 17.

[2]) B. Lepsius, Ueber das Wasser in seiner Bedeutung für die Versorgung der Städte mit Trink- und Nutzwasser etc. Frankfurt a. M. 1886, Seite 17.

Rohr *b*, dessen verengter Theil zu einer Schleife umgebogen und mit einem losen Faden verbunden ist.

Auf dem unteren Teller des Eisengestells steht ein Gefäss *B*, welches zur Aufnahme von ablaufendem Quecksilber bestimmt ist.

Fig. 1.



Der Apparat hängt an festen Drähten, an denen das zum Herablassen dienende Drahtseil von bekannter Länge befestigt ist. Hat der Apparat die gewünschte Tiefe des Bohrloches erreicht, so wird durch Anziehen des losen Fadens *c* die Glasschleife von *b* abgerissen. Das Quecksilber, welches dem Apparat zugleich als Gewicht dient, läuft in das untergestellte Gefäss, während das Wasser durch das offene Rohr *a* in den Kolben einströmt. Nachdem sich das Gleichgewicht hergestellt hat, ist der Kolben auf beiden Seiten durch Quecksilber abgeschlossen und kann herausgezogen werden, ohne dass das darin befindliche, an einer bestimmten Stelle entnommene Wasser mit anderem Wasser oder der Luft in Berührung kommt.

Auf die gefüllten Flaschen setzt man sofort die mit dem zu prüfenden Wasser mehrfach abgespülten Stopfen und verschliesst die Oeffnungen ausserdem durch Ueberbinden mit vorher angefeuchtetem reinem Pergamentpapier. Bei denjenigen Wasserproben, welche zur Bestimmung der im Wasser vorhandenen Gesammtkohlensäure oder des gelösten Sauerstoffs dienen sollen, achtet man mit Sorgfalt darauf, dass die Flaschen mit Wasser vollständig angefüllt sind, ohne dass Luftblasen unter den Stopfen zurückbleiben. Will man den gelösten Sauerstoff gasvolumetrisch bestimmen, so füllt man das zu untersuchende Wasser nach einer der obigen Methoden als-

bald in den später beschriebenen[1]), zum Auskochen dienenden Kolben ein. Man verschliesst denselben zweckmässig mit einem Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Je nachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, wird das geschöpfte Wasser vollständig von der Luft abgeschlossen oder die Communication desselben mit irgend einem Apparat, z. B. einem für die Aufnahme des durch Erhitzen ausgetriebenen Sauerstoffs geeigneten Gassammler hergestellt.

Um Verwechselungen vorzubeugen, werden die einzelnen Flaschen am Orte der Probeentnahme sofort mit Schildern versehen oder mit Nummern bezeichnet, welche man am besten mittelst eines Schreibediamanten in die Flaschen ritzt. Es ist unzweckmässig, Papierschilder aufzukleben, da dieselben sich beim Nasswerden der Flaschen zu leicht ablösen.

Man entnimmt eine Probe von mindestens 2 Litern, sobald es sich um eine ausführlichere Untersuchung des betreffenden Wassers handelt.

Während der Entnahme wird die Temperatur des Wassers auf die später erläuterte Weise bestimmt.

Die Wasserproben sind bis zur Anstellung der Versuche an einem möglichst kühlen Orte aufzubewahren.

Die besonderen Vorsichtsmaassregeln, welche man bei der Entnahme der für die bacteriologische Untersuchung bestimmten Wasserproben zu beobachten hat, sind später erörtert.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in den in Flaschen aufbewahrten Wasserproben Fermentationen andauern, in deren Verlauf Ammoniak und salpetrige Säure in Salpetersäure umgewandelt werden können. Die durch Fermentorganismen veranlassten chemischen Processe verlaufen indessen in den Wasserproben so langsam, dass dieselben, unmittelbar nach der Entnahme und nach mehrwöchentlichem Aufbewahren an einem kühlen Orte analysirt, gewöhnlich dieselben Werthe für Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure liefern, und dass deutliche Unterschiede bezüglich der analytischen Ergebnisse erst hervortreten, wenn man die betreffenden Bestimmungen in verunreinigten Wässern einerseits sofort nach der Entnahme und andererseits nach monatelangem Verweilen derselben in wärmeren Räumen ausführt.

---

[1]) Siehe Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Nach E. Salkowski[1]) werden die obigen Fermentationen vollständig aufgehoben, wenn man das Wasser mit Chloroform schüttelt, obschon Wasser nur Spuren von Chloroform löst und der Ueberschuss des letzteren sich alsbald am Boden der Sammelflasche absetzt.

Um bei Wasseranalysen, welche nicht sofort nach der Probeentnahme ausgeführt werden können, für alle Fälle dem Einwande zu begegnen, dass dieselben ein falsches Bild von der ursprünglichen Zusammensetzung der untersuchten Wässer geben, schlägt daher E. Salkowski vor, die bezüglichen Wasserproben kurz nach dem Einfüllen in die Sammelgefässe mit etwas Chloroform zu schütteln; die Ausführung der üblichen quantitativen Bestimmungen werde dadurch im Allgemeinen nicht beeinträchtigt und nur bei der Prüfung des Wassers auf organische Substanzen mit Kaliumpermanganat sei es nothwendig, das Wasser behufs Entfernung des gelösten Chloroforms einige Zeit zu kochen, da dadurch ebenfalls geringe Mengen von Kaliumpermanganat reducirt werden.

Man darf jedoch nicht ausser Acht lassen, dass durch das Kochen ursprünglich vorhandene flüchtige organische Verbindungen, welche Chamäleonlösung reduciren, aus dem Wasser verjagt werden können; auch ist es selbstverständlich, dass derartig präparirte Wasserproben nicht für die Zwecke der bacteriologischen Untersuchung verwandt werden dürfen.

III.

Qualitative Prüfung des Wassers.

Man beginnt die Untersuchung mit der Prüfung des Wassers auf Trübung, Färbung, Geruch, Geschmack und Reaction.

Trübung und Färbung. Man füllt mit dem zu prüfenden Wasser eine circa 70 cm lange und circa 20 mm weite, unten platt zugeschmolzene Röhre von farblosem Glase und sieht von oben hinab durch die hohe Wasserschicht auf ein untergelegtes Stück

[1]) Sonderabdruck aus der Deutschen Medicinal-Zeitung 1887. Nr. 1 und 2, Seite 6 und 7.

weisses Papier. Zum Vergleich stellt man eine gleichgestaltete, mit farblosem, klarem, destillirtem Wasser gefüllte Röhre daneben. Selbst geringe Färbungen und Trübungen des Wassers sind so leicht wahrnehmbar.

Geruch. Man erwärmt eine nicht zu geringe Menge des zu untersuchenden Wassers (mindestens 200 ccm) in einer weithalsigen Flasche auf 40 bis 50°. Ein etwaiger Geruch des Wassers tritt unter diesen Bedingungen am schärfsten hervor. Riecht ein Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln, ob dasselbe gleichzeitig einen fauligen Geruch besitzt, so setzt man eine Lösung von Kupfervitriol (Kupfersulfat) hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Manche Verunreinigungen lassen sich durch den Geruch sicher nachweisen, während ihre Gegenwart durch chemische Mittel nicht zu constatiren ist. Spuren von Leuchtgas z. B. finden sich zuweilen in dem Wasser von Brunnen, die in der Nähe nicht gehörig gedichteter Gasröhren oder in einem durch theerartige Stoffe verunreinigten Boden liegen. Diese Verunreinigung ist auf andere Weise schwierig aufzufinden.

Geschmack. Den Geschmack ermittelt man bei sehr kaltem Wasser nach dem Erwärmen desselben auf 15 bis 20° C.; ein an Kohlensäure armes Wasser schmeckt stets fade.

Reaction. Man ermittelt die Reaction des Wassers mit Hülfe von empfindlichem Lackmus- oder Curcumapapier, welche man etwa zehn Minuten in dem Wasser liegen lässt. Man befeuchtet einen gleichen Streifen Lackmus- oder Curcumapapier mit reinem destillirtem Wasser und stellt fest, ob im feuchten Zustande oder nach dem Trocknen irgend eine Verschiedenheit der Färbung bei den Reagenspapieren hervortritt, welche mit dem zu prüfenden Wasser und mit destillirtem Wasser in Berührung waren.

Verdampft man eine grössere Menge Wassers auf ein geringes Volum, so tritt bei der Prüfung der concentrirten Flüssigkeit zuweilen eine alkalische Reaction hervor, welche vorher nicht vorhanden war. Die Ursache dieser Erscheinung ist meist in der Bildung von Alkalimetallcarbonaten aus ursprünglich gelösten Bicarbonaten zu suchen.

Die in der Einleitung aufgeführten, im Folgenden ausschliesslich berücksichtigten Substanzen, welche sich häufiger in reinen und verunreinigten natürlichen Wässern finden, lassen sich darin, so weit sie mineralischer Natur sind, unschwer durch die chemische Analyse nachweisen.

Es geschieht dies 1) durch directe mit dem Wasser angestellte Proben auf einzelne Stoffe und da, wo dieser Weg nicht zum Ziele führt, 2) durch eine systematische Analyse des Abdampfrückstandes. Dieser enthält natürlich auch die direct nachweisbaren Bestandtheile des Wassers, so weit sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind.

Bei der Prüfung auf organische Substanzen muss man sich in der Regel damit begnügen, festzustellen, ob allgemeine Reactionen eintreten, durch welche die Anwesenheit dieser Stoffe angezeigt wird.

1) Directe Proben auf einzelne gelöste Substanzen.

Kohlensäure. Zum Nachweis der Kohlensäure wird zu dem, am besten in einem Stöpsel- oder einem anderen mit einem Kork verschliessbaren Glase befindlichen, frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Von beiden Flüssigkeiten wendet man solche Mengen an, dass das betreffende Gefäss damit möglichst angefüllt wird, dass also beim Verkorken nur wenige Blasen Luft darin zurückbleiben. Entsteht sogleich, oder durch Schütteln nach einigen Minuten, eine deutliche Trübung, welche sich nach Verlauf von ein bis zwei Stunden als krystallinischer, in Salzsäure unter Aufbrausen löslicher Niederschlag absetzt, so ist Kohlensäure vorhanden. Die Trübung resp. der Niederschlag besteht aus Calciumcarbonat.

Schwefelsäure. Etwa 20 ccm Wasser säuert man mit einigen Tropfen Salzsäure an und versetzt die saure Flüssigkeit mit einer Lösung von Chlorbaryum. Eine Trübung oder ein Niederschlag zeigt Schwefelsäure an, welche meist als Calciumsulfat, seltener als Alkalimetallsulfat in dem Wasser vorkommt.

Der entstandene Niederschlag ist Baryumsulfat und in Säuren vollständig unlöslich.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure). Eine Probe von 10 bis 20 ccm Wasser wird mit etwas reiner Salpetersäure und einer Lösung von Silbernitrat (salpetersaurem Silber) versetzt; entsteht dadurch ein weisser, käsiger Niederschlag oder eine Trübung, so sind Chlormetalle zugegen.

Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und ist nach dem Auswaschen leicht löslich in Ammoniak.

Salpetrige Säure. Die salpetrige Säure ist mittelst einer der folgenden Reactionen leicht und scharf nachzuweisen:

a) Man versetzt etwa 100 ccm Wasser mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu; Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an. Die salpetrige Säure setzt aus dem Jodzink Jod in Freiheit, welches die Stärke bläut.

b) Man versetzt circa 100 ccm Wasser in einem hohen Glascylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin; das Eintreten einer gelben oder gelbbraunen Färbung zeigt salpetrige Säure an.

Die Färbung beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs (Bismarckbraun, Triamidoazobenzol).

c) Man füllt einen mit einem Glasstöpsel dicht verschliessbaren Glascylinder, welcher 50 bis 100 ccm fasst, mit dem zu prüfenden Wasser, fügt 1 ccm farbloser Sulfanilsäurelösung, sowie 1 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, verstöpselt den Cylinder, versetzt nach fünf bis zehn Minuten mit 1 ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem α-Naphtylamin und verschliesst den Cylinder sofort wieder.

Das Eintreten einer Roth- oder Rosafärbung zeigt salpetrige Säure an.

Die Färbung beruht auf der Bildung eines nach der Formel $C_{16}H_{13}N_3SO_3$ zusammengesetzten Azofarbstoffs [1]).

Von den drei Reactionen ist die unter c) angeführte die empfindlichste und fast zu empfindlich für die Zwecke der Wasseranalyse. Die Anwesenheit von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure (N_2O_3) in dem Wasser (0,001 : 100 000) giebt sich noch dadurch zu erkennen, dass die in dem verstöpselten Cylinder enthaltene Flüssigkeit nach Verlauf von circa 30 Minuten eine deutliche Rosafärbung annimmt. Der Gehalt der Luft an salpetriger Säure bewirkt, dass die Versuchsflüssigkeit sich von oben nach unten roth färbt, wenn dieselbe längere Zeit mit der Atmosphäre in Berührung bleibt. Der Versuch muss aus diesem Grunde in angefüllten, verstöpselten Gefässen ausgeführt werden.

Bei den zur Prüfung dieser Probe angestellten Versuchen haben wir nicht wahrgenommen, dass ein Gehalt des Wassers an

---

[1]) Siehe P. Griess, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XII, 427.

Salpetersäure, Ammoniak oder den häufiger auftretenden organischen Verunreinigungen irgend welchen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt.

Salpetersäure. Die salpetrige Säure giebt die nachstehenden, für Salpetersäure sonst eharakteristisehen Reactionen ebenfalls. Der qualitative Naehweis der Salpetersäure ist daher bei gleiehzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure mit Bestimmtheit nieht zu führen; bei Abwesenheit von salpetriger Säure gelingt dies nach einer der folgenden Methoden:

a) Man säuert 100 eem Wasser mit einigen Tropfen coneentrirter Sehwefelsäure an, bringt ein Stüekehen reines Zink in die saure Flüssigkeit und fügt Jodzink-Stärkelösung hinzu. Entsteht dadureh sofort oder naeh Verlauf einiger Minuten eine Bläuung, so ist Salpetersäure naehgewiesen.

Die Salpetersäure wird dureh naseirenden Wasserstoff (aus Zink und Sehwefelsäure entwiekelt) zu salpetriger Säure reducirt, und diese giebt die oben angeführte Reaetion.

b) Man versetzt eirca 20 eem Wasser sehnell mit der doppelten Menge reiner eoncentrirter Sehwefelsäure und fügt aus einer Pipette sofort sehr verdünnte Indigolösung hinzu. Werden von letzterer mehr als wenige Tropfen entfärbt, gebraucht man davon also zur Blaufärbung der heissen, sehwefelsäurehaltigen Flüssigkeit ein oder mehrere Cubikeentimeter, so ist Salpetersäure zugegen.

Es ist gerathen, diesen Versueh dureh gleiche Behandlung von 20 eem salpetersäurefreien Wassers zu controliren.

Salpetersäure oxydirt und entfärbt in Folge dessen Indigolösung bei höherer Temperatur (110 bis 120° C.). Die erforderliehe Temperaturerhöhung wird dureh Vermisehen des Wassers mit der eoneentrirten Sehwefelsäure hervorgebracht. Hierauf gründet sieh die vorstehende Reaetion.

e) Diphenylaminreaetion. Man fügt zu 1 cem des zu prüfenden Wassers in einer weissen Porzellansehale einige Körnehen Diphenylamin und zweimal sehnell hinter einander je 0,5 eem reine, eoneentrirte Sehwefelsäure. Wenn das Wasser in 100 000 Theilen nur einen Theil Salpetersäure (N_2O_5) enthält, so tritt sofort durch Oxydation des Diphenylamins Blaufärbung ein. Bei einem Gehalt des Wassers von 0,5 Theilen Salpetersäure in 100 000 Theilen erscheint die Färbung erst nach einigen Minuten.

d) Brueinreaction. Wenn man bei dem soeben beschriebenen Versuehe an Stelle von Diphenylamin einige Körnchen freien Brucins anwendet, so färbt die Flüssigkeit sich bei Anwesenheit

von Salpetersäure roth. Die Schärfe dieser Reaction ist etwa die nämliche wie der sub c) verzeichneten Probe; nur erscheint und verschwindet die Rothfärbung etwas schneller als die oben erwähnte Blaufärbung.

Phosphorsäure. Der besonders aus Calciumcarbonat bestehende Niederschlag, welcher sich beim Kochen des Wassers bildet, enthält auch die vorhandene Phosphorsäure.

Zur Auffindung der Phosphorsäure wird die Lösung des Niederschlages in Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand kurze Zeit wenig über 100° C. erhitzt. Es lässt sich dies mit Hülfe einer Spirituslampe oder eines Bunsen'schen Gasbrenners, welche man unter den betreffenden Schälchen hin und her bewegt, leicht bewerkstelligen. Entsteht beim Kochen des zu prüfenden Wassers keine wesentliche Abscheidung, so dampft man ca. 100 ccm desselben direct mit Salpetersäure ein und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben. Der Rückstand wird mit Salpetersäure und Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und das Filtrat in eine schwach erwärmte, klare Lösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure eingetragen. Eine gelbe Färbung oder ein nach einigen Minuten entstehender gelber Niederschlag zeigen Phosphorsäure an.

Der Niederschlag ist Ammoniumphosphomolybdat (phosphormolybdänsaures Ammoniak).

Phosphorsäureverbindungen finden sich zuweilen in grösserer Menge in aus moorigen Wiesen herstammendem Wasser, sowie in den Abwässern aus Zuckerfabriken u. s. f.

Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoff kommt des Oefteren gebunden in Abflusswässern von Fabriken vor, in denen Sulfate durch in Zersetzung begriffene organische Substanzen zu Sulfiden reducirt worden sind; auch kann Schwefelwasserstoff durch Zersetzung schwefelhaltiger, organischer Substanzen in das Wasser gelangt sein. Im letzteren Falle ist Schwefelwasserstoff meist frei in Lösung vorhanden und dann leicht an dem Geruch erkennbar.

Zum chemischen Nachweis versetzt man etwa 300 ccm Wasser in einem verchliessbaren Glase mit 2 ccm Natriumcarbonat- und 1 ccm Natriumhydratlösung und lässt den dadurch entstehenden Niederschlag sich absetzen. Nach Verlauf von ein bis zwei Stunden überträgt man die klare Flüssigkeit in eine enge Glasröhre, wie dieselbe zur Prüfung auf Färbung und Trübung der natürlichen Wässer gebraucht wird. Entsteht durch Hinzufügen von etwa 3 ccm einer alkalischen Bleilösung eine Bräunung oder

schwarze Fällung, so ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

Die Fällung besteht aus Schwefelblei.

Calcium (Kalk). Etwa 50 ccm Wasser werden mit Salzsäure angesäuert; darauf wird Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss und schliesslich eine Lösung von Ammoniumoxalat (oxalsaurem Ammoniak) hinzugesetzt. Eine weisse Fällung zeigt Calcium an.

Der Niederschlag besteht aus Calciumoxalat, ist löslich in Salzsäure und unlöslich in Essigsäure.

War die Reaction auf Schwefelsäure nur schwach, die auf Calcium stärker, so ist dieses Metall theils als Calciumsulfat (Gyps), theils als Calciumbicarbonat gelöst. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung giebt sich auch durch die beim Kochen des Wassers entstehende Trübung zu erkennen.

Magnesium (Magnesia). Der Nachweis des Magnesiums wird in derselben Flüssigkeit geführt, in welcher vorher auf Calcium geprüft worden ist.

Nachdem sich der Kalkniederschlag abgesetzt hat, was durch Erwärmen beschleunigt werden kann, decantirt oder filtrirt man die klare Flüssigkeit, in welcher durch Hinzufügen von Ammoniumoxalat eine erneute Trübung nicht entstehen darf. Darauf, eventuell nach dem Erkalten, setzt man eine Lösung von Natriumphosphat (phosphorsaurem Natrium) etwas Chlorammoniumlösung und noch Ammoniakflüssigkeit hinzu. Ein weisser krystallinischer Niederschlag, der beim tüchtigen Rühren mit einem Glasstabe schneller entsteht und sich leicht absetzt, zeigt Magnesium an.

Die Fällung besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Ammoniak. Der chemische Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Ammoniak lässt sich leicht in folgender Weise führen:

Man versetzt 100 bis 150 ccm Wasser in einer reinen und verschliessbaren Flasche mit etwa $^1/_2$ ccm Natriumhydrat- und 1 ccm Natriumcarbonatlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie eine mindestens 15 cm hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt alsdann 1 ccm Nessler'sche Lösung hinzu und beobachtet nach dem Umschütteln die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben schräg durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar

ein rother Niederschlag, so darf man mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Ammoniak schliessen.

Es empfiehlt sich, zur Controle denselben Versuch mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu machen.

Eisen. In den natürlichen Wässern finden sich fast immer minimale Spuren, aber nur selten etwas erheblichere Mengen von Eisenverbindungen.

Zum qualitativen Nachweis des Eisens erhitzt man eine grössere Probe des Wassers (etwa 500 ccm) 20 Minuten zum Sieden und sammelt den entstandenen Niederschlag, in welchem alles Eisen als Oxydhydrat enthalten ist, auf einem eisenfreien Filter. Häufig setzen sich bei längerem Kochen Theile des Niederschlages so fest an den Wandungen der Kochflasche ab, dass sie davon durch blosses Ausspülen nicht zu entfernen sind. Man löst daher die anhaftenden Krusten direct in der Kochflasche in eisenfreier Salzsäure und verwendet dieselbe Säure zum Auflösen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages. Die so erhaltene Lösung wird mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz versetzt; eine rothe Färbung im ersten Falle und eine blaue Fällung im zweiten zeigen Eisen an.

Die rothe Färbung rührt von gebildetem Ferrirhodanid her, der blaue Niederschlag ist Berliner Blau.

Der soeben erörterte Weg führt nicht zum Ziel, wenn sauer reagirende Wässer, z. B. manche Grubenwässer oder Bachwässer, welche mit solchen Grubenwässern in Verbindung stehen, auf Eisen geprüft werden sollen. Derartige Wässer, welche zuweilen erhebliche Mengen von Ferrosulfat (Eisenvitriol) enthalten, setzen beim Fliessen meist einen rothen eisenhaltigen Schlamm ab und zeigen deutlichen Eisengeschmack.

Zum Nachweis des Eisens versetzt man die sauer reagirenden, event. durch Eindampfen concentrirten Wässer mit reiner Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat, erhitzt kurze Zeit, um etwa vorhandene Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen, und prüft sodann in der oben angegebenen Weise mit Rhodankalium oder gelbem Blutlaugensalz auf Eisen.

Organische Substanzen. Bei dem qualitativen Nachweis der organischen Substanzen schlägt man die folgenden beiden Wege ein.

a) Man säuert circa 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit reiner verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt zum Sieden und stellt fest, ob durch die heisse Flüssigkeit mehrere Cubikcentimeter einer, in circa 1 cm dicken Schichten soeben noch durchsichtigen Cha-

mäleonlösung reducirt und entfärbt werden. Wenn andere reducirende Substanzen, wie salpetrige Säure oder Ferrosalze, nicht zugegen sind, so darf man aus dieser Erscheinung auf die Anwesenheit von organischen Substanzen in dem Wasser schliessen.

b) Man dampft etwa 200 ccm Wasser, am besten auf dem Wasserbade, in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt derselbe sich dabei bräunlich bis schwarz, so sind in dem Wasser organische Substanzen, im letzteren Falle sogar in grösserer Menge, zugegen. Sind diese stickstoffhaltig, so tritt zugleich der Geruch nach brennenden Haaren auf.

Systematische Analyse des Abdampfrückstandes.

Man führt dieselbe nur dann aus, wenn es sich um das Auffinden von Substanzen handelt, welche, wie Kieselsäure, Alkalimetallsalze, kleine Mengen von Thonerde, Manganverbindungen etc., durch besondere Proben in dem Wasser nicht nachzuweisen sind, oder wenn es darauf ankommt, bei der Prüfung des Wassers selbst minimale, direct nicht nachweisbare Mengen von einzelnen der bereits erörterten Stoffe zu berücksichtigen. Man verwendet zu dieser Prüfung daher immer den Rückstand, welchen eine grössere Menge Wassers (1 bis 2 Liter) beim Eindampfen hinterlässt. Das Eindampfen hat unter strenger Beobachtung der Seite 52 erörterten Vorsichtsmaassregeln zu geschehen.

Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) und Salpetersäure. Ein concentrirter wässeriger Auszug eines Theiles des Abdampfrückstandes wird in der oben angegebenen Weise auf Salzsäure und Salpetersäure geprüft.

Kohlensäure und Schwefelsäure. Man befeuchtet einen anderen Theil des Abdampfrückstandes mit concentrirter Salzsäure; die Anwesenheit von Carbonaten giebt sich dabei durch Aufbrausen (Kohlensäureentwickelung) zu erkennen. Den mit Salzsäure befeuchteten Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, filtrirt und prüft in dem Filtrat wie oben auf Schwefelsäure. Die Flüssigkeit darf nicht einen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure enthalten, da sonst auf Zusatz von Chlorbaryumlösung ein Niederschlag von krystallisirtem, in concentrirter Salzsäure schwer löslichem Baryumchlorid erhalten wird.

Organische Substanzen. Der Rest des Abdampfrückstandes wird geglüht; die Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen giebt sich dabei auf die bereits erläuterte Weise zu erkennen.

Kieselsäure. Der weissgebrannte Rückstand wird mit Salzsäure übergossen. Man dampft die Flüssigkeit, ohne sie zu filtriren, auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne. Man befeuchtet den Rückstand von Neuem mit concentrirter Salzsäure und fügt, nachdem diese zehn Minuten eingewirkt hat, heisses Wasser hinzu. Die Kieselsäure bleibt dabei ungelöst zurück.

Reine Kieselsäure verflüchtigt sich vollständig, wenn man sie in einem Platingefäss mit Fluorammonium oder einem Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure erhitzt.

Kieselsäure findet sich in den natürlichen Wässern gewöhnlich nur in sehr geringer Menge.

Eisen, Aluminium (Thonerde) und Phosphorsäure. Das Filtrat von dem Kieselsäureniederschlage erhitzt man nach Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure zehn Minuten lang zum Sieden, um etwa noch vorhandenes Ferrosalz mit Sicherheit in Ferrisalz überzuführen. Man fügt sodann eine nicht zu geringe Quantität von Salmiak- (Chlorammonium-) Lösung hinzu, erhitzt von Neuem und versetzt die Flüssigkeit während des Siedens mit so viel Ammoniak, dass sie deutlich danach riecht, indem man jedoch einen grösseren Ueberschuss von diesem Reagens sorgfältig vermeidet.

In dem dadurch erzeugten Niederschlage sind die Oxydhydrate des Aluminiums und Eisens: Thonerdehydrat und Ferrihydrat (Eisensesquioxydhydrat), sowie etwa in dem Wasser vorhandene Phosphorsäure zu suchen.

Phosphorsäure. Man löst einen Theil des Niederschlages in Salpetersäure und prüft die Auflösung in der oben erläuterten Weise mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure.

Eisen. Der Rest des Niederschlages wird in Salzsäure gelöst und die Lösung in überschüssige, siedende Natronlauge gegossen. Dieselbe muss frei von Kieselsäure und Thonerde sein, welchen Anforderungen die längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrte Natronlauge häufig nicht entspricht. Man kann sich reine Natronlauge leicht verschaffen, indem man in eine Silberschale etwas Wasser giesst und darin einige Stückchen metallischen Natriums auflöst. Ein unter den soeben angegebenen Bedingungen erzeugter Niederschlag besteht aus Ferrihydrat (Eisensesquioxydhydrat). Derselbe wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und die Lösung in der oben angegebenen Weise mit gelbem Blutlaugensalz oder Rhodankalium auf Eisen geprüft.

Aluminium, Thonerdehydrat. Die alkalische, vom Eisenniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure gelinde übersättigt, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis sie deutlich danach riecht. Eine dadurch hervorgerufene weisse gelatinöse Fällung besteht aus Thonerdehydrat.

Mangan. Das Filtrat von dem Niederschlage, welcher Ferrihydrat, Thonerdehydrat und eventuell auch Phosphorsäure enthält, wird mit Schwefelammonium versetzt und in einem bedeckten Gefäss eine Stunde sich selbst überlassen. Ein sich abscheidender fleischfarbener Niederschlag besteht aus Schwefelmangan. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und führt ihn zur Controle durch Schmelzen mit Kaliumsalpeter in Kaliummanganat über. Diese Operation wird am besten auf einem Platinblech ausgeführt. Es muss dabei eine grüne Schmelze entstehen, welche mit dunkelgrüner Farbe in wenig Wasser zerfliesst und sich in einer grösseren Menge Wassers, namentlich auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure, mit violetter Farbe löst. Der Farbenwechsel beruht darauf, dass das zunächst gebildete Kaliummanganat unter den angegebenen Bedingungen in Kaliumpermanganat übergeht.

Calcium. Das Filtrat von Schwefelmangan wird behufs Verjagens des überschüssigen Schwefelammoniums eingedampft, die concentrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und in der Siedehitze mit Ammoniak und Ammoniumoxalat in gelindem Ueberschusse versetzt. Der dadurch erzeugte weisse, krystallinische Niederschlag besteht aus Calciumoxalat.

Magnesium. Man filtrirt die Flüssigkeit, sobald der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, und versetzt eine Probe des Filtrats mit Natriumphosphat, etwas Salmiak und überschüssigem Ammoniak. Ein bei dem Reiben mit einem Glasstabe sich abscheidender, weisser, krystallinischer Niederschlag besteht aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Alkalimetalle. Der Rest der auf Magnesium geprüften Flüssigkeit wird, gleichgültig ob darin Magnesium gefunden wurde oder nicht, zur Trockne verdampft und der Rückstand zum Verjagen der vorhandenen Ammoniakverbindungen gelinde geglüht.

1. Wenn kein Magnesiumsalz vorhanden, so besteht ein etwa erhaltener glühbeständiger Rückstand aus Alkalimetallsalzen. Der-

selbe wird in der weiter unten erläuterten Weise auf die Anwesenheit von Kaliumsalzen geprüft.

2. Wenn man Magnesiumsalze gefunden hat, so wird der geglühte Rückstand mit heissem Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit Baryumhydratlösung im gelinden Ueberschusse versetzt, kurze Zeit erhitzt und darauf von dem Niederschlage abfiltrirt. Aus dem Filtrat fällt man in der Siedehitze das überschüssige Baryumhydrat durch Ammoniumcarbonat, filtrirt von dem Baryumcarbonatniederschlage, verdampft das Filtrat zur Trockne, indem man schliesslich etwas Salzsäure hinzufügt, und glüht den aus Alkalimetallsalzen bestehenden Rückstand gelinde.

Natrium. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Rückstand von Alkalimetallsalzen wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung von Staubtheilchen (Kohlenpartikelchen) abfiltrirt und eine Probe davon an einem ausgeglühten Platindraht in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners oder eine Spiritusflamme gebracht. Gelbfärbung zeigt Natrium an. Die natürlichen Wässer enthalten fast ohne Ausnahme so viel Natriumverbindungen (Kochsalz), um an dieser Stelle eine gelbe Flammenreaction zu veranlassen.

Kalium. Zur Prüfung auf Kalium verfährt man auf folgende Weise:

a) Ein Theil der concentrirten Lösung des aus Alkalimetallsalzen bestehenden Rückstandes wird mit etwas concentrirter Salzsäure, Platinchlorid und dem dreifachen Volum Alkohol versetzt. Ein dadurch hervorgerufener gelber Niederschlag besteht aus Kaliumplatinchlorid.

b) Ein anderer Theil der Lösung wird tropfenweise mit Weinsäure versetzt. Ein beim Reiben mit einem Glasstabe entstehender Niederschlag, dessen Ausscheidung durch Zusatz weniger Tropfen von Natriumacetatlösung befördert wird, besteht aus Weinstein (saurem weinsaurem Kalium).

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, die qualitative Prüfung des Wassers auf einige aussergewöhnliche mineralische Verunreinigungen zu erläutern, welche unter Umständen bei der Wasseruntersuchung in Frage kommen. Verbindungen des Bleies, Kupfers und Zinks gelangen in Spuren zuweilen aus Leitungsröhren in das Wasser; in industrielle Abwässer gehen in Ausnahmefällen kleine Mengen von arseniger Säure oder Arsensäure über.

Sehr weiche Wässer, welche aus Blei gefertigte Leitungsröhren passiren, nehmen, besonders wenn das Röhrensystem von Zeit zu

Zeit entleert wird, also abwechselnd mit Wasser und Luft gefüllt ist, daraus zuweilen Bleiverbindungen in solcher Menge auf, dass dadurch, bei andauerndem Genuss derartiger Wässer, chronische Bleivergiftungen hervorgerufen werden können. Dieselben geben sich durch kolikartige Schmerzen im Unterleibe, hartnäckige Verstopfung, Lähmungserscheinungen in den Handgelenken und zumal durch eine blaue, von abgeschiedenem Schwefelblei herrührende Linie, welche an der den Zähnen zunächst liegenden Stelle des Zahnfleisches auftritt, zu erkennen. Etwaige Verunreinigungen von Leitungswässern mit Bleiverbindungen verdienen daher besondere Beachtung. Diese Gefahr ist zwar bei etwas härteren Wässern, welche das Röhrensystem ununterbrochen anfüllen, nicht zu befürchten.

Leichter noch als Blei wird Zink angegriffen, wenn Wasser und Luft abwechselnd darauf einwirken; indessen sind die Bedingungen, unter denen eine Verunreinigung des Wassers in den Leitungsröhren stattfindet, beim Zink noch weniger genau als beim Blei festgestellt. Unter Druck stehendes Leitungswasser nimmt allerdings aus verzinkten, schmiedeeisernen Röhren nicht unter allen Umständen Zink auf; es ist jedoch wiederholt constatirt worden, dass weiche Wässer, welche Bleirohre angreifen, auch auf verzinkte Metallrohre einwirken und daraus deutlich nachweisbare Zinkmengen aufnehmen. Gesundheitsschädliche Wirkungen der kleinen, auf diese Weise gelegentlich in Leitungswässer gelangten Mengen von Zinkverbindungen sind unseres Wissens bislang niemals beobachtet worden.

Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink.

Man versetzt etwa 1 Liter Wasser mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction und dampft diese Wassermenge auf circa 200 ccm ein. Durch die concentrirte saure Flüssigkeit wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet und ein dabei entstehender schwarzer Niederschlag auf Blei und Kupfer geprüft.

Blei und Kupfer. Man bringt zu dem Ende den Niederschlag vom Filter in eine Porzellanschale und erwärmt ihn darin gelinde mit einer kleinen Menge concentrirter reiner Salpetersäure, in welcher er sich unter Schwefelabscheidung löst. Die filtrirte klare Flüssigkeit wird durch Abdampfen von überschüssiger Salpetersäure befreit. Den Rückstand nimmt man in wenig Wasser auf.

Blei. Die wässerige Lösung wird mit Schwefelsäure und wenig Alkohol versetzt. Eine weisse krystallinische Fällung be-

steht aus Bleisulfat, welches durch Schwefelammonium in schwarzes, unlösliches Schwefelblei zurückverwandelt wird.

Kupfer. Das Filtrat von Bleisulfat theilt man in zwei Theile.

a) Den einen Theil übersättigt man mit Ammoniak; intensive Blaufärbung, von gebildetem Kupferoxydammoniak herrührend, zeigt Kupfer an.

b) Den anderen Theil versetzt man mit gelbem Blutlaugensalz. Bei Anwesenheit von Kupfer entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Kupferferrocyanid.

Zink. Die eventuell vom Schwefelblei oder Schwefelkupfer abfiltrirte, bezw. die mit Schwefelwasserstoff gesättigte, salzsaure Flüssigkeit wird mit einem geringen Ueberschusse von Natriumacetat versetzt, damit die Salzsäure vollständig gebunden und dafür Essigsäure in Freiheit gesetzt werde. Man leitet darauf nochmals Schwefelwasserstoff durch die Lösung.

Die Bildung eines weissen Niederschlages deutet auf die Anwesenheit von Zink, welches unter den angegebenen Bedingungen als weisses wasserhaltiges Schwefelzink abgeschieden wird.

Um das Zink mit Sicherheit nachzuweisen, löst man den Niederschlag in concentrirter Salzsäure. Ammoniak oder Natronlauge fällen aus dieser Lösung bei vorsichtigem Zusatz Zinkhydrat, welches sich in einem Ueberschusse beider Fällungsmittel löst. Schwefelammonium ruft in der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

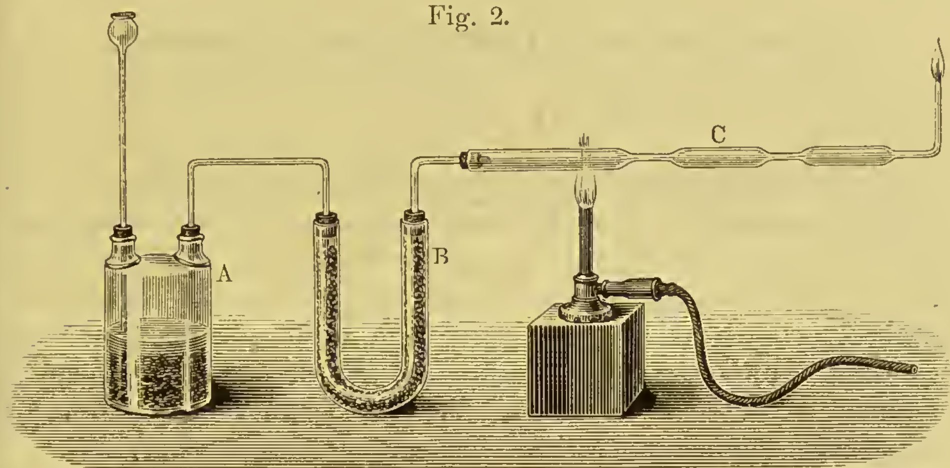
Das Zink zinkhaltiger Wässer geht gewöhnlich in den beim Kochen entstehenden Niederschlag über. Soll dieser direct auf Zink geprüft werden, so versetzt man die Auflösung desselben in verdünnter Essigsäure mit Schwefelwasserstoffwasser; eine dadurch erzeugte weisse Fällung besteht aus Schwefelzink.

Prüfung von Abwässern auf arsenige Säure, bezw. Arsensäure.

Dieselbe geschieht in dem Apparat von Marsh. Die Einrichtung desselben ist aus der nebenstehenden Skizze (Fig. 2) ersichtlich. *A* ist ein Wasserstoffentwickler, *B* ein Chlorcalciumrohr zum Trocknen des Wasserstoffgases und *C* eine mehrfach ausgezogene, in eine rechtwinkelig gebogene Spitze auslaufende Röhre aus schwer schmelzbarem bleifreiem Glase. Man entwickelt in *A* aus Stückchen reinen Zinks und verdünnter Schwefelsäure, zweckmässig unter Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung,

einen ruhigen Wasserstoffstrom und erhitzt, sobald die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt ist, die Röhre *C* vor der ersten verengten Stelle mit einer nicht leuchtenden Gas- oder Spiritusflamme gelinde zum Glühen. Wenn nach Verlauf einer halben Stunde innerhalb der ersten, dem Wasserstoffentwickler zugewandten Verengung des Glasrohres *C* kein schwarzer Anflug sich abgesetzt hat, so ist der entwickelte Wasserstoff arsenfrei und der Apparat zur Anstellung der Arsenprobe geeignet. Man giesst sodann durch das Trichterrohr des Wasserstoffentwicklers *A* nach und nach, indem man mit 5 ccm beginnt, bis zu 30 ccm des zu prüfenden unfiltrirten Wassers ein. Setzt sich einige Zeit darauf hinter der geglühten Stelle ein schwarzer, spiegelnder Anflug in

Fig. 2.



dem verengten Theile des Rohres *C* ab, so wird dadurch die Anwesenheit von arseniger Säure, bezw. Arsensäure, in dem geprüften Wasser angezeigt. Die Glasröhre *C* ist wiederholt ausgezogen, um darin mehrere gesonderte Arsenspiegel hervorrufen zu können. Das aus der Röhre tretende Wasserstoffgas wird angezündet. Sind etwas erheblichere Mengen von Arsen zugegen, so verbrennt das arsenhaltige Gas mit bläulichweisser Flamme, eventuell auch unter Ausstossung weisser Dämpfe von Arsenigsäureanhydrid. Unterbricht man das Glühen des Rohres, so tritt diese Erscheinung deutlicher ein. Hält man sodann in die Flamme kurze Zeit eine kalte Porzellanfläche, so scheidet sich an der Berührungsstelle ein schwarzer Flecken ab.

Die beschriebene Probe beruht darauf, dass die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch nascirenden Wasserstoff zu Arsenwasserstoffgas reducirt werden, welches bereits bei gelindem Glühen wie auch beim Verbrennen in seine Bestandtheile zerfällt. Das in der Flamme ausgeschiedene Arsen verbrennt alsbald zu Arsenigsäureanhydrid.

Die erwähnten, in den verengten Theilen des Glasrohres *C* angesetzten schwarzen Spiegel, bezw. die auf kalte Porcellanflächen niedergeschlagenen Flecken bestehen mithin aus elementarem Arsen. Sie sind dadurch charakterisirt, dass sie leicht von einer Lösung von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natrium) aufgenommen werden.

IV.

Quantitative Prüfung des Wassers.

In der Einleitung haben wir erläutert, dass reine und verunreinigte natürliche Wässer, sowie natürliche Wässer verschiedenen Ursprungs vielfach die nämlichen Substanzen enthalten, sich aber dadurch von einander unterscheiden, dass die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Stoffe darin auftreten, verschieden sind. Für die Charakterisirung eines zur Untersuchung kommenden Wassers ist daher die Ermittelung dieser Mengenverhältnisse von besonderer Bedeutung.

Im Folgenden sind die wichtigsten quantitativen Methoden beschrieben, deren man sich zur Zeit bei der Lösung dieser Aufgabe bedient. Wir schicken denselben einige Angaben zur Bestimmung der Temperatur voraus, weil der Wärmegrad eines Wassers bei der Beurtheilung seiner Beschaffenheit aus bereits in der Einleitung erörterten Gründen ebenfalls zu berücksichtigen ist.

I. Bestimmung der Temperatur.

Die Temperatur des Wassers wird mit Hülfe eines in Zehntelgrade eingetheilten, genauen Quecksilberthermometers an Ort und Stelle bestimmt. Man senkt das Thermometer sofort nach der Entnahme in eine grössere Menge des zu prüfenden Wassers. Bei Brunnen wird selbstverständlich das in den Röhrenleitungen stehende Wasser vorher sorgfältig entfernt. Schöpft man Wasser aus bestimmten Tiefen, so befestigt man das Thermometer im Inneren eines der

Sammelgefässe zweckmässig in der Weise, dass man den Stand des Quecksilberfadens bequem von aussen ablesen kann. Man füllt das betreffende Gefäss unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln, lässt dasselbe an der Entnahmestelle 15 bis 20 Minuten verweilen und notirt unmittelbar nach dem Emporziehen die von dem Thermometer angezeigte Temperatur.

II. Bestimmung der suspendirten Substanzen.

2000 bis 3000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche gebracht, welche von dieser Flüssigkeitsmenge vollständig angefüllt wird. Man verstöpselt die Flasche und stellt sie zum Absetzen der suspendirten Substanzen mehrere Tage an einem kühlen Orte bei Seite. Danach filtrirt man das Wasser durch ein mit Salzsäure und destillirtem Wasser gut ausgewaschenes, bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter von bestimmtem Aschengehalt, spült den in der Flasche befindlichen Absatz mit den letzten Resten des Wassers auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser nach. Das Filter wird bei 100° C. getrocknet und, nachdem man es im Exsiccator hat erkalten lassen, gewogen.

Will man die Menge der im Wasser vorkommenden anorganischen suspendirten Substanzen erfahren, so bringt man den getrockneten Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindraht, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel und glüht zuletzt bei abgenommenem Deckel bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanzen. Man befeuchtet die Masse mit kohlensaurem Ammoniak, um etwaige beim Glühen gebildete Oxyde des Calciums und Magnesiums in Carbonate zurück zu verwandeln, verjagt die Feuchtigkeit, indem man die Flamme eines Gasbrenners oder eine Spiritusflamme vorsichtig unter dem Tiegel hin und her bewegt, glüht nochmals gelinde, lässt den Tiegel im Exsiccator erkalten und wägt.

Die suspendirten Substanzen müssen durch Absetzenlassen, bezw. Filtriren unter Anwendung eines völlig reinen Filters, aus jedem deutlich getrübten Wasser entfernt werden, bevor man zur Bestimmung der darin gelösten Stoffe schreitet. Wenn man gleichzeitig die suspendirten Substanzen auf die soeben angegebene Weise bestimmt, so versteht es sich von selbst, dass man die Waschwässer nicht mit dem Hauptfiltrat vereinigen darf.

III. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes.

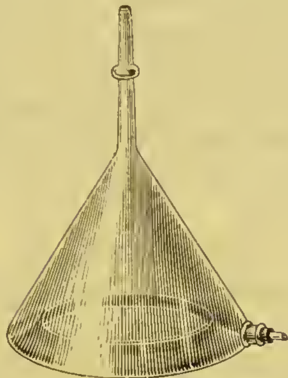
Es werden dazu 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers verwendet. Die in einem wohl bedeckten Becherglase befindliche, abgemessene oder abgewogene Wassermenge bringt man nach und nach in eine nicht zu kleine Platinschale, welche man vorher rein und trocken gewogen hat. Platinschalen, welche die Wärme gut leiten, sind Porzellan- oder Glasschalen entschieden vorzuziehen. In neuerer Zeit werden zur Bestimmung des Abdampfrückstandes auch vielfach Nickelschalen in Anwendung gebracht. Der äussere Rand des Becherglases ist an der Ausgussseite mit einer dünnen Fettschicht überzogen. Das Wasser lässt man an einem Glasstabe, dessen unteres Ende die Innenwand des Abdampfgefässes berührt, hinablaufen. Die zunächst nur zur Hälfte gefüllte Schale wird auf dem Wasserbade oder anfänglich auch direct mit einer Gas- oder Spiritusflamme erhitzt. Im letzteren Falle stellt man sie so hoch über der Flamme auf, dass das Wasser unter keinen Umständen zum Kochen kommen kann. Zwischen Flamme und Schale bringt man ein oder zwei Drahtnetze an, um die Hitze mehr zu vertheilen und die Schale gleichsam in einem heissen Luftbade zu erhitzen. Unter diesen Umständen kann man die Flamme der Schale bedeutend nähern, ohne dass Sieden eintritt.

Es ist nothwendig, das Verdampfen an einem möglichst staubfreien Orte vorzunehmen. Um die verdampfende Flüssigkeit auf alle Fälle vor dem Hineinfallen von Staub zu schützen, empfiehlt es sich, über der Schale an einem Stativ einen umgekehrten Trichter aufzuhängen, dessen grösster Durchmesser den der Schale etwas übertrifft und dessen unterer Rand sich circa 3 cm über dem oberen Rande der Schale befindet. Die Schnelligkeit des Verdampfens wird dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt. Um das lästige Abtropfen des im Inneren des Trichters verdichteten Wassers zu vermeiden, wendet man neuerdings zu diesem Zwecke Trichter an, deren Einrichtung aus nebenstehender Skizze (Fig. 3) ersichtlich ist. Der Rand derselben ist nach innen umgebogen, so dass ein Bug entsteht, in welchem sich das Condensationswasser ansammelt und von wo es durch einen seitlich angebrachten Tubus abgeleitet wird. Derartige Schutztrichter werden

neuerdings auf Anregung von Victor Meyer und E. P. Treadwell[1]) von verschiedenen Fabrikanten in den Handel gebracht.

Beim Beginn des Erhitzens entweichen die in dem Wasser gelösten Gase (Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure) häufig in grossen Blasen. Um jedem Verlust beim Platzen derselben vorzubeugen, füllt man die Schale, wie angegeben, zunächst nur zur Hälfte mit dem zu verdampfenden Wasser. Die Entwickelung grösserer Blasen hört auf, sobald das Wasser heiss geworden ist, und tritt auch nicht wieder auf, wenn man alsdann kleine Mengen des kalten Wassers allmählich hinzufügt. Man darf daher die Schale nach und nach fast vollständig auffüllen. Das verdampfte Wasser wird von Zeit zu Zeit aus dem Becherglase ersetzt. Man spült das letztere schliesslich mit wenig destillirtem Wasser aus, bringt das Spülwasser ebenfalls in die Schale und verjagt die letzten Reste des Wassers unter allen Umständen durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Die den Abdampfrückstand enthaltende Schale wird im Dampfbade bis zu constantem Gewicht getrocknet. Man lässt die Schale im Exsiccator jedesmal vollständig erkalten, bevor man zum Wägen schreitet. Man darf mit dem Trocknen erst aufhören, wenn zwei Wägungen vollständig übereinstimmende Zahlen ergeben haben.

Fig. 3.



Man dividirt, je nachdem man 300 oder 500 ccm Wasser zum Versuche angewendet hat, die erhaltenen Milligramme Abdampfrückstand durch 3 oder 5, um die in 100 000 Theilen enthaltenen Theile des Abdampfrückstandes zu erfahren.

Beispiele.

1. 300 ccm Wasser Nr. a. gaben 0,438 g Abdampfrückstand.
2. 500 ccm Wasser Nr. b. gaben 0,129 g Abdampfrückstand.

100 000 Theile enthalten daher von

Wasser	Abdampfrückstand
Nr. a.	146,00 Theile
Nr. b.	25,80 „

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XVI, 3000.

IV. Bestimmung der Gesammtmenge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen Substanzen durch Trocknen des Abdampfrückstandes bei höheren Temperaturen als 100°.

Wenn man nur im Allgemeinen feststellen will, ob in einem Wasser mehr oder weniger nicht flüchtige Substanzen enthalten sind, so genügt es vollständig, den Abdampfrückstand, wie oben vorgeschrieben, bei der Siedetemperatur des Wassers bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Da es bei Wasseruntersuchungen gewöhnlich nur auf Ermittelung dieses allgemeinen Thatbestandes ankommt, so hält die Mehrzahl der Analytiker mit Recht 100° als Trockentemperatur des Abdampfrückstandes fest.

Will man aber, ausgehend von dem Abdampfrückstande, in der weiter unten erläuterten Weise noch andere Bestimmungen ausführen, so darf man nicht ausser Acht lassen, dass der bei 100° getrocknete Rückstand zuweilen noch erhebliche Mengen eines für die Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers unwesentlichen Bestandtheiles, nämlich Krystallwasser oder hygroskopisches Wasser, enthält.

Manche der im Wasser häufiger auftretenden Salze verlieren nämlich bei 100° ihr Krystallwasser entweder gar nicht oder nur unvollständig. Das Krystallwasser wird z. B. von dem in natürlichen Wässern oft vorkommenden Gyps erst bei 110 bis 120° und von dem Bittersalz zum grösseren Theil bei 150°, vollständig aber erst bei 200° abgegeben. Amorph abgeschiedene, mineralische und organische Verbindungen halten bei 100° zuweilen noch hygroskopisches Wasser zurück.

Von dem Krystallwasser werden grössere Mengen verjagt und hartnäckig anhaftendes hygroskopisches Wasser wird vollständiger ausgetrieben, wenn man beim Trocknen die Temperatur auf 140° oder noch besser auf 180° steigert. Manche anorganische Salze, z. B. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid, halten allerdings selbst bei der zuletzt angeführten Temperatur noch wesentliche Mengen von Krystallwasser gebunden. Andererseits ist zu beachten, dass ein Theil der in dem Abdampfrückstand vorhandenen organischen Stoffe bei den obigen Temperaturen bereits eine theilweise Zersetzung erleidet.

Es ist daher klar, dass man etwas andere Werthe erhalten wird, je nachdem man das Trocknen des Abdampfrückstandes bei 100°, 140° oder 180° vornimmt. Um die Grösse der dabei vor-

kommenden Schwankungen zu veranschaulichen, theilen wir im Folgenden die Ergebnisse einer grösseren Anzahl einschlägiger Versuche mit, welche auf Veranlassung von Eug. Sell[1]) im Kaiserlichen Gesundheitsamte angestellt worden sind.

Auf 100000 Theile berechnet, ergaben:

Wasser Nr.	Theile Trockenrückstände			Wasser Nr.	Theile Trockenrückstände		
	bei 100°	bei 140°	bei 180°		bei 100°	bei 140°	bei 180°
1	21,7	20,5	19,6	21	22,8	22,0	21,6
2	42,0	32,0	22,0	22	37,2	36,8	36,4
3	30,5	29,5	27,5	23	26,0	26,0	25,2
4	153,7	148,7	144,7	24	40,8	40,4	40,2
5	30,2	29,7	29,7	25	21,3	20,9	20,9
6	25,5	24,5	22,5	26	20,0	20,0	20,0
7	32,4	32,4	32,4	27	25,4	25,0	24,0
8	33,6	32,5	32,0	28	20,0	20,0	20,0
9	30,2	28,7	28,2	29	20,8	20,8	20,4
10	70,2	70,0	63,7	30	27,2	26,8	26,0
11	28,8	26,7	25,8	31	22,0	21,6	21,4
12	27,6	27,6	27,2	32	30,4	30,4	29,2
13	31,2	30,8	30,4	33	24,4	24,0	23,2
14	27,5	27,0	24,5	34	33,6	32,9	31,2
15	11,6	11,2	11,2	35	23,2	22,8	22,2
16	92,1	91,0	91,0	36	38,4	38,0	36,8
17	17,5	17,0	16,0	37	27,3	27,3	25,2
18	22,4	22,0	21,4	38	24,4	24,0	23,6
19	25,1	21,2	21,2	39	22,8	22,4	20,0
20	19,7	19,3	19,1	40	33,2	32,8	32,0

Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt sich, dass die bei 100°, 140° und 180° getrockneten Rückstände in der Mehrzahl der Fälle nicht sehr erhebliche, in einigen Fällen aber bedeutende Gewichtsunterschiede zeigen. Diese Unterschiede können, wie soeben erläutert wurde, durch Austreiben von Krystallwasser und hygroskopischer Feuchtigkeit, sowie durch die Verflüchtigung, bezw. Zersetzung organischer Stoffe veranlasst sein. Nun lässt sich ohne allzu grosse Schwierigkeit durch die Analyse ermitteln (siehe Berechnung

[1]) Mittheilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, 1881, I.

der Analysen), ob in einem gegebenen Falle krystallwasserhaltige Mineralsalze in Frage kommen. Sind diese ausgeschlossen, so darf man folgern, dass Wässer, deren Trockenrückstände bei 100°, 140° und 180° erhebliche Gewichtsunterschiede zeigen, grössere Mengen von hygroskopischen, flüchtigen, bezw. leicht zersetzlichen organischen Stoffen enthalten.

Wir werden später erläutern, dass es eine einfache und einheitliche Methode zur directen Bestimmung aller in ein Wasser übergegangenen, flüchtigen und nicht flüchtigen organischen Stoffe nicht giebt und der Natur der Sache nach nicht geben kann. Die Menge der in einem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe lässt sich annähernd ermitteln, wenn man die Menge der in den Abdampfrückstand übergegangenen Mineralsalze bestimmt und das Gesammtgewicht derselben von dem Gewichte des Abdampfrückstandes abzieht (siehe Berechnung der Analysen).

Diese Methode ist allerdings mit den unvermeidlichen Fehlern der Differenzbestimmungen behaftet. Die bei der Bestimmung der einzelnen Mineralsalze begangenen kleinen Fehler können sich zum Theil aufheben, zum Theil aber auch addiren und so mehr oder weniger die Differenzbestimmung beeinflussen; auch ist dieser Weg so umständlich, dass man ihn nur selten einschlagen wird. In wichtigen Fällen, z. B. bei der erstmaligen Feststellung der Beschaffenheit eines für die Versorgung grösserer Gemeinwesen bestimmten Wassers dürfte dies dennoch angezeigt sein. Man wird sich dann immer an einen Trockenrückstand halten, aus welchem unwesentliche Bestandtheile, wie das Krystallwasser und das hygroskopische Wasser, möglichst vollständig entfernt worden sind, und mithin der Berechnung das Gewicht eines bei höherer Temperatur, nach unseren Erfahrungen zweckmässig bei 170 bis 180°, getrockneten Rückstandes selbst auf die Gefahr hin zu Grunde legen, dass bei dieser Temperatur kleine Mengen der in dem Wasser vorhandenen organischen Stoffe sich verflüchtigen oder zersetzen und in Folge dessen die Gesammtmenge der organischen Substanzen etwas zu niedrig gefunden wird.

Ausführung des Versuches. Man erhitzt den Abdampfrückstand in einem der nachstehend beschriebenen Apparate auf die gewünschte, über 100° liegende Temperatur, bezw. auf 170 bis 180°, wenn der soeben erläuterte Fall in Frage kommt, bis nach wiederholtem Erhitzen und Wägen zwei Wägungen genau dieselben Werthe liefern. Vor jedesmaligem Wägen lässt man die Schale im Exsiccator vollständig erkalten.

Beispiele.

Wir führen als Beispiele die bei 170 bis 180° getrockneten Rückstände von vier Wässern an, deren chemische Analyse wir in diesem Werke eingehend erörtert haben.

1. 300 ccm Wasser aus dem Brunnen des ersten chemischen Laboratoriums der Universität Berlin, Nr. I, gaben bei 170 bis 180° 0,543 g Trockenrückstand.

2. 500 ccm Berliner Leitungswasser, Nr. II, gaben bei 170 bis 180° 0,1036 g Trockenrückstand.

3. 500 ccm Wasser aus einem Brunnen der Königlichen Porzellan-Manufactur, Nr. III, gaben bei 170 bis 180° 0,3826 g Trockenrückstand.

4. 500 ccm Wasser aus einem anderen Brunnen derselben Fabrik gaben 0,182 g Trockenrückstand.

100 000 Theile Wasser enthalten danach:

von Wasser Nr.	Trockenrückstand bei 170 bis 180°
I.	181,00 Theile
II.	20,72 „
III.	76,52 „
IV.	36,40 „

Apparate zum Trocknen und Reguliren der Temperatur beim Trocknen.

Als Trockenapparate dienen Luftbäder, sowie doppelwandige Metallbehälter, zwischen deren Doppelwandungen eine Flüssigkeit erhitzt wird.

Man kann als Luftbad jeden aus starkem Kupfer- oder Eisenblech gefertigten, hart gelötheten Behälter benutzen, welcher mit einer verschliessbaren Oeffnung, einer Vorrichtung zum Einschieben einer oder mehrerer durchlöcherter Metallplatten zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände und einem geeigneten Tubus zum Einführen des Thermometers versehen ist.

Die Behälter werden direct durch einen untergestellten Brenner auf die gewünschte Temperatur erhitzt.

Diese einfachen Apparate haben jedoch die Nachtheile, dass bei dem Erhitzen derselben viel Wärme unnütz verloren geht, dass die Luft im Inneren an verschiedenen Stellen erheblich verschiedene Wärmegrade zeigt, dass es namentlich zur Zeit des wechselnden Gasdruckes andauernder Aufmerksamkeit auf das

Thermometer und mehrfachen Verstellens des Gashahnes bedarf, um an einer bestimmten Stelle — da wo der zu trocknende Gegenstand sich befindet — eine einigermaassen gleichartige Temperatur zu erhalten, und endlich, dass der Boden der Behälter an der Heizstelle nach einiger Zeit durchbrennt.

Ersparniss an Gas und eine gleichmässigere Erwärmung erzielt man dadurch, dass man die Luftbäder doppelwandig construirt, die äusseren Wandungen mit einem unverbrennlichen, die Wärme schlecht leitenden Material (Asbestplatten) bekleidet und die heissen Verbrennungsgase zwischen den Doppelwänden passiren, also den Heizraum davon umspülen lässt.

Den durch Aenderungen des Gasdruckes bewirkten Temperaturschwankungen begegnet man dadurch, dass man entweder in die Gasleitung einen Gasdruckregulator einschaltet oder das Luftbad mit einem Wärmeregulator versieht.

Von beiden Regulatorarten sind sehr verschiedene Constructionen in Anwendung gekommen.

Das Princip, nach welchem die meisten Gasdruckregulatoren construirt worden sind, ist das folgende:

Das Gas der Leitung tritt entweder unter eine mit Quecksilber oder Glycerin unten abgesperrte Glocke oder in einen geschlossenen Raum, dessen obere Wandung aus einer elastischen, schlaff gespannten, gasdichten Membran besteht. In die Glocke oder den soeben erwähnten abgeschlossenen Raum ragt die Gasableitungsröhre hinein. Die Glocke oder die elastische Membran ist mit einem Gewicht belastet, welches dem gewünschten Gasdruck genau das Gleichgewicht hält. In Verbindung mit der Glocke oder der elastischen Membran steht ein Kugel- oder Kegelventil, welches den Bewegungen der einen oder anderen folgt und dazu dient, die obere Oeffnung der Gaszuleitungsröhre zu verengen, beziehungsweise ganz abzuschliessen. Der eine oder andere Fall tritt ein, sobald in Folge steigenden Gasdruckes die Glocke oder Membran gehoben wird, und das Ventil öffnet sich erst wieder, sobald aus dem oberhalb desselben befindlichen Raume unter dem ausschliesslich von den aufgelegten Gewichten abhängigen Drucke eine genügende Menge Gas ausgetreten ist, um ein Sinken der Glocke, bezw. Membran zu bewirken.

Diese Apparate sind bei möglichst niedrigem Drucke in den Leitungsröhren auf den gewünschten Druck einzustellen.

Der Membran-Gasdruckregulator von S. Elster und der Glycerin-Gasdruckregulator von Moitessier sind empfehlenswerthe Apparate.

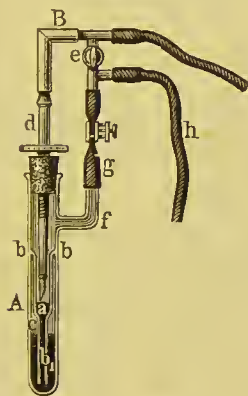
Die Wärmeregulatoren werden meist nach folgendem Princip construirt.

Man erhitzt in dem Luftbade ein durch Quecksilber abgesperrtes Luftvolum und lässt durch die sich ausdehnende Luft eine Quecksilbersäule heben. In die gehobene Quecksilbersäule taucht das am unteren Ende schräg abgeschnittene Gaszuleitungsrohr, so dass das Austreten von Gas aus demselben in dem Maasse verlangsamt wird, als das abgesperrte Luftvolum sich mit steigender Temperatur des Luftbades ausdehnt und dem entsprechend die Quecksilbersäule hebt. Aus dem über der gehobenen Quecksilbersäule befindlichen Raume führt ein Gasableitungsrohr zu dem Brenner, welcher das Luftbad heizt. Der verminderte Gasaustritt bewirkt, dass die Flamme des Brenners kleiner wird und demgemäss die Temperatur im Inneren des Luftbades sinkt.

Die Einrichtung von zwei Wärmeregulatoren, welche zur Zeit vielfach angewendet werden, ist aus den beigedruckten Zeichnungen ersichtlich.

Wärmeregulator Nr. 1. (Fig. 4.) *A* ist ein Glasbehälter, welcher durch ein bei *b b* eingeschmolzenes Glasrohr $b\,b\,b_1$ in zwei Abtheilungen getheilt wird und dessen untere Abtheilung man theilweise mit Quecksilber füllt. Es wird dadurch die Luft bei *c* abgesperrt. Bringt man den Apparat in das geheizte Luftbad, so wird durch die sich ausdehnende Luft ein Theil des Quecksilbers durch das Rohr $b_1\,a$ in die obere Abtheilung des Behälters *A* gedrückt. Die obere Abtheilung ist mit einem Kork verschlossen, in welchem ein mit Schraubengewinde versehenes, unten schief abgeschnittenes Metallrohr *d* steckt. Das obere Ende desselben ist conisch abgeschliffen und auf dasselbe passt luftdicht das zweimal gebogene Gaszuleitungsrohr *B*, welches bei *e* mit einem Hahn versehen und durch einen Kautschukschlauch mit dem Ableitungsrohr *f* des Behälters *A* verbunden ist.

Fig. 4.



Man senkt den Behälter *A* in das Luftbad, öffnet den Hahn *e* und schraubt das Rohr *d* so weit in die Höhe, dass das Gas ungehindert sowohl durch den Behälter *A* als auch den Hahn *e* nach dem zum Brenner führenden Schlauch *h* gelangen kann. Man schliesst sodann mittelst eines Quetschhahnes für einige Minuten den Kautschukschlauch *g*. In diesem Falle kann das Gas nur durch den Hahn *e* austreten. Man regulirt denselben so, dass

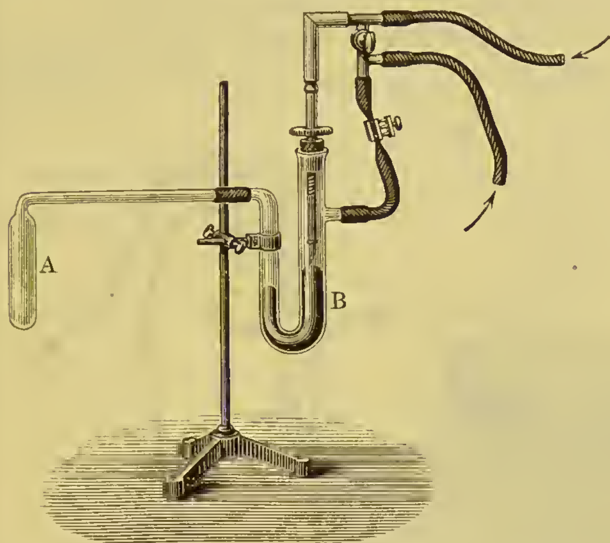
der Brenner eine kleine, nicht zurückschlagende, zum Heizen des Luftbades aber ungenügende Flamme giebt. Nachdem man den auf dem Schlauche *g* sitzenden Quetschhahn geöffnet hat, erhitzt man das Luftbad einige Grade über die gewünschte Temperatur und schraubt das Rohr *d* alsdann so weit hinunter, dass die untere Oeffnung desselben von dem Quecksilber beinahe abgeschlossen wird. Die Quecksilbersäule sinkt, und es tritt in Folge dessen eine grössere Menge Gas aus, sobald die Temperatur im Inneren des Luftbades um einige Grade zurückgegangen ist. Die dadurch stärker werdende Flamme ersetzt alsbald den Temperaturverlust und das soeben erläuterte Spielen der Quecksilbersäule beginnt von Neuem. Es gelingt auf diese Weise, die Temperatur im Inneren des Luftbades innerhalb weniger Grade beliebig lange constant zu halten; die Temperatur bleibt immer einige Grade unter derjenigen, von welcher man ausgegangen ist.

Der soeben beschriebene Apparat hat den Nachtheil, dass das darin befindliche Quecksilber nach einiger Zeit verschmutzt, besonders wenn man den Regulator zum Constanthalten höherer Temperaturen (150 bis 280°) anwendet. Die auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmenden festen Partikelchen verstopfen mehr oder weniger die untere schiefe Oeffnung des Rohres *d* und beeinträchtigen dadurch das normale Functioniren des Apparates, ein Uebelstand, welcher sich um so fühlbarer macht, als die untere Abtheilung des Behälters *A* nicht ganz leicht zu reinigen ist. Diese Nachtheile vermeidet die folgende Vorrichtung.

Wärmeregulator Nr. 2 (Fig. 5). *A* ist eine unten zugeschmolzene, oben ausgezogene und im ausgezogenen Theil rechtwinkelig gebogene Glasröhre, welche in das Luftbad gesenkt wird. *B* eine U-Röhre aus Glas, deren einer Schenkel ebenfalls ausgezogen und rechtwinkelig umgebogen ist. *B* füllt man theilweise mit Quecksilber und verbindet die ausgezogenen Enden von *A* und *B* mittelst eines guten Kautschukschlauches. Der ausgezogene Theil von *A* und alle übrigen Theile des Regulators befinden sich ausserhalb des Luftbades. Der ausgezogene Theil von *A* muss so lang sein, dass das Ende desselben vom Luftbade aus nicht mehr wesentlich erwärmt wird, da die Kautschukverbindung von *A* und *B* nur unter diesen Bedingungen längere Zeit luftdicht schliesst. Man sorgt dafür, dass die Enden der beiden Glasröhren innerhalb des Kautschukverbindungsstückes einander möglichst genähert werden. Der nicht ausgezogene Schenkel des U-Rohres ist genau mit denselben Vorrichtungen wie die obere Abtheilung von *A* des unter Nr. 1

beschriebenen Wärmeregulators versehen. Das abgesperrte Luftvolum befindet sich in *A*, den verengten Verbindungsröhren und dem ausgezogenen Schenkel des U-Rohres *B*. Um ein plötzliches Abkühlen und Zusammenziehen der abgesperrten Luft in den ausserhalb des Luftbades befindlichen Theilen des Apparates durch Luftzug zu verhindern, sind diese Theile mit Asbestpapier mehrfach fest umwickelt. Das Functioniren des Regulators ist nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres verständlich. Das ausserhalb des Luftbades befindliche Quecksilber wird nicht so leicht schmutzig und der Apparat lässt sich, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, leicht reinigen.

Fig. 5.



Die Empfindlichkeit der beiden beschriebenen Wärmeregulatoren lässt sich noch dadurch steigern, dass man nach dem Vorschlage von Lothar Meyer[1]) in das abgesperrte Luftvolum eine kleine Menge einer Flüssigkeit bringt, deren Siedepunkt circa 30° unter der inne zu haltenden Temperatur liegt.

Um zu verhüten, dass der Boden eines Luftbades an einer Stelle schnell durchbrennt, vertheilt man die Wärmezufuhr und wendet an Stelle eines einstrahligen Brenners einen Kronen- oder Schlangenbrenner an. Die beiden zuletzt genannten Brennerarten sind wie die Bunsenbrenner mit einer Vorrichtung versehen, welche gestattet, dem Gase Luft beizumischen und dadurch die Flammen nichtleuchtend zu machen; das mit Luft gemengte Gas strömt dabei aus vielen Oeffnungen eines kreis- oder schlangenförmig gebogenen Gasrohres aus.

Die umstehende Zeichnung (Fig. 6) giebt die Totalansicht eines doppelwandigen, mit Schlangenbrenner geheizten Luftbades, welches durch eine seitlich angebrachte, doppelwandige, aussen

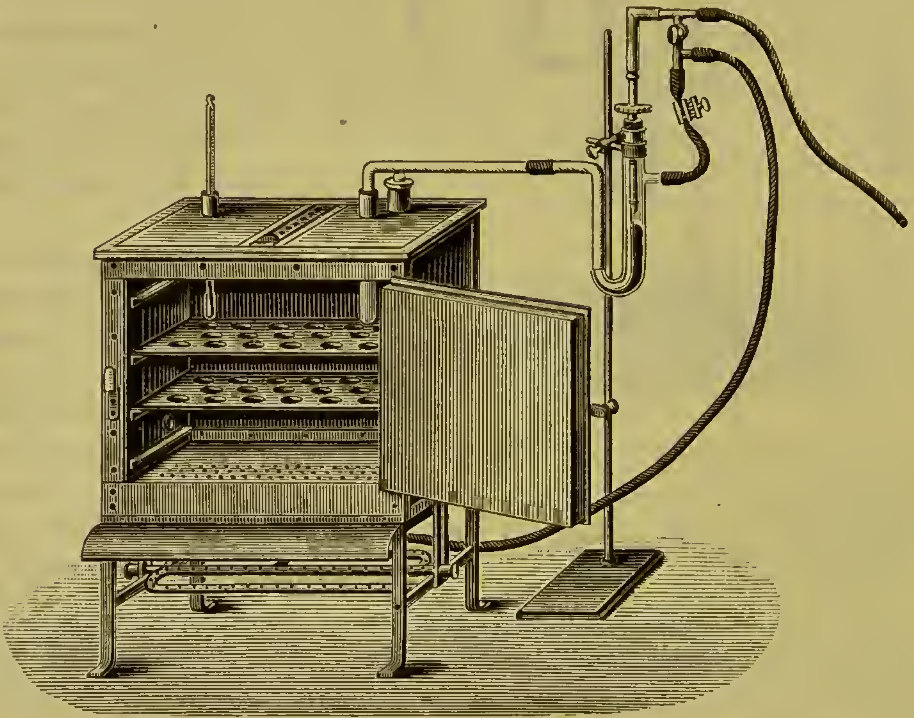
[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XVI (1883), 1088.

durch eine Asbestplatte gut isolirte Thür zu verschliessen ist. In der Decke des Kastens befindet sich eine Oeffnung zum Einsenken des Thermometers, eine zweite, welche für die Aufnahme des Wärmeregulators bestimmt ist, und eine dritte mit Schieber versehene Oeffnung zum Reguliren des Luftzuges im Trockenraume.

Der Boden des Kastens besteht aus mehreren, dicht über einander angebrachten Metallplatten, zwischen welchen die seitlich eintretende Luft sich hin und her bewegt und so vorgewärmt wird, bevor sie in den eigentlichen Trockenraum gelangt.

Der auf der Decke des Luftbades sichtbare, mit mehreren Oeffnungen versehene Schieber dient zum Reguliren des Zuges

Fig. 6.



der zwischen den Doppelwandungen des Luftbades passirenden Heizgase. Der Schlangenbrenner ist zwischen eisernen Schienen je nach Bedürfniss auf und ab zu bewegen.

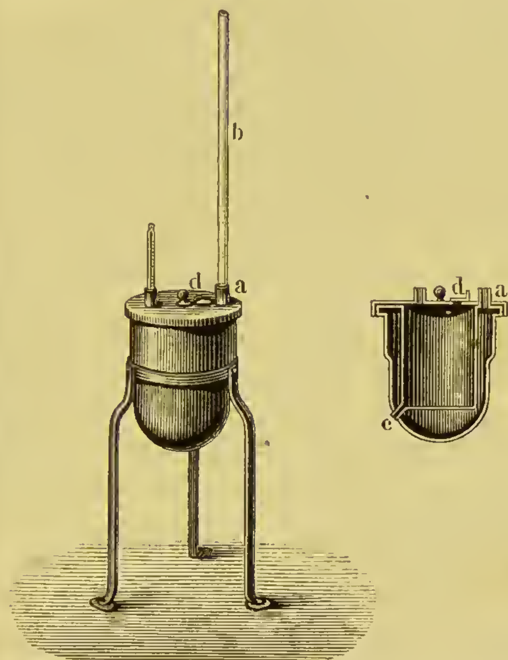
An Stelle der Luftbäder kann man auch Oelbäder anwenden, d. h. doppelwandige Behälter, zwischen deren Doppelwandungen Oel, beziehungsweise Paraffin sich befindet. Diese Substanzen dienen dazu, die Wärme zu übertragen und gleichmässig zu vertheilen. Die Oelbäder haben den Luftbädern gegenüber den Nachtheil, dass sie leicht verschmutzen, bei höheren Temperaturen nach kurzer Zeit undicht werden, qualmen u. s. f.

Neuerdings werden zum Trocknen bei constanten höheren Temperaturen als 100° vielfach Apparate benutzt, welche nach dem Princip der bekannten Wasserbäder construirt sind, d. h. in denen zwischen den Doppelwandungen eines Metallbehälters eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte im gelinden Kochen erhalten wird. Will man bei derartigen Apparaten als Wärmeüberträger Flüssigkeiten verwenden, deren Siedepunkt höher als 150° liegt, so empfiehlt es sich, bei Herstellung der doppelwandigen Metallbehälter Löthstellen nach Möglichkeit zu vermeiden, da sonst selbst bei Anwendung von Hartloth der Apparat leicht undicht und unbrauchbar wird.

Eine sehr einfache Vorrichtung, welche sich vortrefflich bewährt, hat neuerdings Victor Meyer[1]) empfohlen.

Es ist das ein doppelwandiger, aus getriebenem Kupfer gefertigter, durch einen einfachen Deckel verschliessbarer Kessel,

Fig. 7.



dessen Einrichtung ohne Weiteres aus den nebenstehenden Skizzen (Fig. 7) (Totalansicht und Verticalschnitt) erhellt.

Der Trockenraum ist gross genug, um bequem eine Platinschale von 7 cm Durchmesser, oder einen grösseren Tiegel u. s. f. aufnehmen zu können. Die bei *a* angebrachte Tubulatur wird mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, in dessen Durchbohrung ein circa 50 cm langer Luftrückflusskühler *b* steckt. In den Raum zwischen den Doppelwandungen giesst man einige Cubikcentimeter einer constant siedenden Flüssigkeit, welche durch ein winziges Flämmchen so weit erhitzt wird, dass die Dämpfe derselben sich in einer Höhe von mehreren Centimetern im Glaskühlrohr condensiren. Um durch einen aufsteigenden Luftstrom das Trocknen zu beschleunigen, ist bei *c* ein beiderseits

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XVIII (1885), 2999.

offenes Röhrchen mit Hartloth eingefügt, durch welches Luft eintreten kann. Der Austritt der erwärmten Luft geschieht durch eine im Deckel angebrachte Oeffnung, welche durch einen Schieber *d* mehr oder weniger erweitert, bezw. geschlossen werden kann. Als Heizflüssigkeiten, um die nachstehend verzeichneten Temperaturen im Trockenraume zu erzielen, empfiehlt Victor Meyer:

Wasser	97°,
Toluol	107°,
Xylol	136°,
Anisöl	150°,
Theercumol	161 bis 62°,

und für Temperaturen über 200° Naphtalin.

Zum Trocknen des Abdampfrückstandes von Wässern bei 170 bis 180° eignet sich vortrefflich Anilin, das die Temperatur der Luft im Trockenraume je nach der Stellung des den Luftzug regelnden Schiebers auf 174 bis 178° erhält.

Der Apparat hat allerdings den Nachtheil, dass man darin bequem immer nur eine Schale erhitzen kann. Die Heizflüssigkeiten müssen völlig rein sein, da Gemische verschieden siedender Flüssigkeiten je nach der Grösse der Gasflamme natürlich verschiedene Temperaturen geben. Bei Anwendung leicht veränderlicher Heizflüssigkeiten, wie z. B. von Anilin, ist es nothwendig, den Behälter von Zeit zu Zeit zu entleeren und denselben gründlich zu reinigen.

Man kann bei Benutzung eines solchen Apparates Wärmeregulatoren vollständig entbehren. Der geringe Gasconsum bei dem Gebrauche desselben ist ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vortheil, so dass es sich unter Umständen lohnt, mehrere solcher kleiner Apparate an Stelle eines grösseren Luftbades von immer complicirterer Construction aufzustellen, wenn mehrere Bestimmungen gleichzeitig auszuführen sind.

Will man aus einem der früher erörterten Gründe den Abdampfrückstand eines Wassers bei einer bestimmten über 100° liegenden Temperatur trocknen und dabei rasch zu einem constanten Gewichte gelangen, so ist eine gute Trockenvorrichtung unentbehrlich [1]. Wir haben daher die Trockenapparate etwas ausführlicher beschrieben, umsomehr als sie auch bei vielen anderen Bestimmungen Verwendung finden.

---

[1] Die oben beschriebenen Apparate haben wir in vortrefflicher Ausführung von Dr. Robert Müncke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58, bezogen.

V. Bestimmung des Gewichtsverlustes, welchen der bei 170 bis 180° getrocknete Abdampfrückstand beim Glühen an der Luft erleidet.

Wenn man den bei 170 bis 180° getrockneten Abdampfrückstand eines Wassers glüht, so gehen die letzten Reste etwa darin vorhandenen Krystallwassers fort, etwaige Salze organischer Säuren mit mineralischer Basis werden in Carbonate umgewandelt, und andersartige organische Substanzen verbrennen vollständig. Nitrate und Nitrite werden zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit organischer Stoffe zerstört und Sulfate erleiden in einem solchen Falle ebenfalls eine theilweise Zersetzung. Bei starkem Glühen können sich auch Antheile von etwa vorhandenen Alkalimetallchloriden verflüchtigen und andere Chloride in basische Chloride übergehen.

Der Gewichtsverlust des Abdampfrückstandes beim Glühen wird durch die Gesammtheit dieser Processe bedingt. Aus dem Glühverlust kann mithin keineswegs, wie früher zuweilen angenommen wurde, ein zuverlässiger Rückschluss auf die Menge der in einem Wasser befindlichen nicht flüchtigen organischen Stoffe gezogen werden. Der annähernde Gehalt eines Wassers an diesen Substanzen ergiebt sich daraus nur dann, wenn der Abdampfrückstand Nitrate, Sulfate und grössere Mengen von Chloriden nicht enthält. Auf genaue Werthe darf man auch in diesem Falle nicht rechnen, weil dabei die Umwandlung von Salzen organischer Säuren mit mineralischer Basis in Carbonate unberücksichtigt bleibt. Der Gewichtsverlust, welchen der bei 170 bis 180° getrocknete Abdampfrückstand erleidet, wird gleichwohl des Oefteren bestimmt, weil ein starker Glühverlust immerhin auf die Anwesenheit von Substanzen hindeutet, welche sich in grösserer Menge in reinen natürlichen Wässern nicht finden.

Ausführung des Versuchs. Man glüht die Schale mit dem bei 170 bis 180° getrockneten Rückstand gelinde, bis der durch Verkohlung der organischen Substanz anfangs bräunlich bis schwarz gewordene Rückstand wieder eine weisse Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Inhalt der Schale mit Ammoniumcarbonatlösung, um etwa gebildeten Aetzkalk in Calciumcarbonat zu verwandeln, verjagt das Wasser mit einer unter der Schale vorsichtig hin und her bewegten Gas- oder Spiritusflamme, glüht nochmals gelinde, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Beispiele.

1. Der bei 170 bis 180° getrocknete, 0,543 g wiegende Rückstand von 300 ccm Wasser Nr. I. wog nach dem Glühen 0,483 g; der Gesammtverlust betrug mithin 0,060 g.

2. Der bei 170 bis 180° getrocknete, 0,1036 g wiegende Rückstand von 500 ccm Wasser Nr. II. wog nach dem Glühen 0,0776 g; der Gewichtsverlust betrug mithin 0,026 g.

3. Der bei 170 bis 180° getrocknete, 0,3826 g wiegende Rückstand von 500 ccm Wasser Nr. III. wog nach dem Glühen 0,3261 g; der Gewichtsverlust betrug mithin 0,0565 g.

4. Der bei 170 bis 180° getrocknete, 0,182 g wiegende Rückstand von 500 ccm Wasser Nr. IV. wog nach dem Glühen 0,146 g; der Gewichtsverlust betrug mithin 0,036 g.

Der Glühverlust, welchen die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen, bei 170 bis 180° nicht flüchtigen Substanzen erleiden, beträgt mithin bei

Wasser	Nr.	I.	20,00	Theile
„	„	II.	5,20	„
„	„	III.	11,30	„
„	„	IV.	7,20	„

VI. Härtebestimmungen.

Die Härte der natürlichen Wässer ist, wie früher erläutert wurde, durch Calciumsalze oder durch Calcium- und Magnesiumsalze bedingt. Der Härtegrad eines Wassers richtet sich nach dem Gehalt desselben an diesen Salzen. Die Menge der letzteren lässt sich auf später beschriebenen Wegen durch die gesonderten Bestimmungen des Kalkes und der Magnesia ermitteln. Die Ausführung dieser Bestimmungen, so leicht sie ist, erfordert immerhin einige Zeit; es war daher ein glücklicher Gedanke von Clark, die gleichartig zersetzende Einwirkung, welche die neutralen Salze sowohl des Calciums als auch des Magnesiums (ebenso die Salze des Baryums und Strontiums) auf Seifelösung ausüben, für die Härtebestimmung des Wassers zu verwerthen.

Da äquivalente Mengen der neutralen Erdalkalimetall- und Magnesiumsalze genau gleiche Quantitäten derselben Seifelösung

zersetzen, so ist in der Einwirkung einer bestimmten Menge eines dieser Salze auf titrirte Seifelösung ein geeigneter Ausdruck gewonnen, welcher den Härtebestimmungen als Maassstab zu Grunde gelegt werden darf.

Die sich auf dieses Verhalten gründenden Methoden, deren es mehrere giebt, können daher nicht zur Feststellung der in irgend einem Wasser enthaltenen absoluten Gewichtsmengen von Calcium- und Magnesiumsalzen dienen, sondern es wird dadurch nur diejenige Menge eines Oxydes oder Salzes dieser Metalle ermittelt, welche in der Wirkung auf Seifelösung der Gesammtmenge der vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze äquivalent ist.

Es ist in Deutschland Brauch, die Einheiten von Kalk (Calciumoxyd) in 100 000 Theilen Wasser Härtegrade zu nennen. Für vorhandene Magnesiumverbindungen kommt hierbei die äquivalente Menge Kalk in Rechnung.

Dieses Uebereinkommen ist zweckmässig, weil Magnesium gegen Calcium in den Verbindungen beider Elemente, welche sich in den natürlichen Wässern finden, fast immer bedeutend zurücktritt und weil man die Atomgruppe K a l k gemeinsam in den verschiedenen, hier in Betracht kommenden Calciumsalzen: Carbonaten, Sulfaten und Nitraten, mit alleiniger Ausnahme des Calciumchlorids, annehmen kann.

Finden wir also z. B., dass ein Wasser 20 Härtegrade zeigt, so sagen wir uns, dass es in 100 000 Theilen 20 Theile Kalk (vielleicht auch, wenigstens theilweise, äquivalente Mengen von Magnesia) an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden enthalte.

In Frankreich versteht man unter Härtegraden Einheiten Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser. Diese französischen Härtegrade kommen bei einem der im Folgenden beschriebenen Verfahren in Anwendung; man kann dieselben durch Multiplication mit 0,56 leicht auf deutsche Härtegrade reduciren.

Durch Kochen wird die grösste Menge der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt, es bleiben dagegen deren Sulfate, Nitrate und Chloride gelöst.

Man nennt die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, seine G e s a m m t h ä r t e, die Härte des gekochten, durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachten Wassers die b l e i b e n d e oder p e r m a n e n t e Härte, den Unterschied zwischen beiden die vorübergehende oder temporäre Härte. Letztere entspricht annähernd den ursprünglich gelösten Bicarbonaten des Calciums und eventuell des Magnesiums.

5*

Alle Methoden, durch welche die Härte mit Hülfe von Seifelösung bestimmt wird, beruhen der Hauptsache nach auf demselben bereits kurz erwähnten Principe, nämlich der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den gelösten neutralen Salzen der Erdalkalimetalle und des Magnesiums, wobei sich die genannten Metalle in Verbindung mit Fettsäure ausscheiden und lösliche Kaliumsalze der früher mit ihnen vereinigten Säuren resultiren. Sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seifelösung in der Flüssigkeit vorhanden ist, entsteht durch Schütteln ein Schaum, welcher längere Zeit nicht verschwindet; es ist dies das Zeichen des beendigten Versuches.

Die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums wirken insofern verschieden auf Seifelösung ein, als dadurch neutrale Baryumsalze früher und in kürzerer Zeit als Calciumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden. Wenn letztere bei der Härtebestimmung in etwas grösserer Menge zugegen sind, so bilden sich leicht Krusten und Häutchen, welche die weitere und vollständige Zersetzung der noch vorhandenen Magnesiumverbindungen durch die Seife beeinträchtigen.

Dieser Uebelstand lässt sich nur durch Arbeiten mit verdünnten Lösungen einigermaassen vermeiden.

Auch das abweichende Verhalten der Seife gegen neutrale Baryumsalze verdient Beachtung, weil man, wo immer dies angeht, an Stelle der nicht direct wägbaren Nitrate oder Chloride des Calciums die entsprechenden Baryumsalze, welche durch eine grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, zum Einstellen der erforderlichen Normalflüssigkeiten benutzt. In einem späteren Capitel werden wir hierauf zurückkommen.

Es haben sich im Laufe der Zeit wesentlich drei verschiedene Härtebestimmungen mittelst Seifelösung herausgebildet; es sind dies: die ältere, ursprünglich von Clark[1]) angegebene Methode, welche später mehrfach aber unwesentlich modificirt worden ist; die Methode von Boutron und Boudet[2]) und das Verfahren von Wilson[3]).

Alle drei erfordern das strenge Innehalten bestimmter Volumverhältnisse in Bezug auf das für die Untersuchung zu verwendende Wasserquantum, insofern es bei keiner dieser Methoden gleichgültig

---

1) Repertory of Patent Inventions 1841. Jahresber. f. Chemie 1850, 608.

2) Chem. Centralblatt 1855, 343. Hydrotimétrie par Boutron et Boudet, Libr. Masson, Paris.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie, CXIX, 318.

ist, ob man unter sonst unveränderten Bedingungen in 10, 50 oder 100 ccm Wasser etc. die Härte bestimmt; alle drei ermöglichen die Härtebestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen und machen bei einem harten Wasser die Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (Normalvolum) nothwendig.

Die drei häufig angewandten Methoden, welche sich besonders durch die verschiedenen Bedingungen unterscheiden, unter denen sie ausgeführt werden, sollen nach einander erläutert werden.

1. Methode von Clark,

nach Faisst und Knauss.

Härtegrade = Theilen Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Bei diesem Verfahren bedient man sich einer titrirten Seifelösung, von welcher genau 45 ccm zur Sättigung von 12 mg Kalk in 100 ccm Wasser erforderlich sind, also 12 Härtegrade anzeigen. Die Darstellung dieser Lösung ist unter „Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen“ angegeben.

Bei der Ausführung eines Versuches misst man 100 ccm Wasser mit einer Pipette ab und bringt sie in ein wohlgereinigtes, mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas von 200 ccm Inhalt. An diesem Glase ist eine Marke befindlich, bis wohin dasselbe 100 ccm fasst. Ist die Härte des Wassers grösser als 12^0, was von vornherein von jedem Brunnenwasser anzunehmen ist, so werden bei dem ersten Versuche nur 10 ccm desselben abgemessen und in dem Stöpselglase bis 100 ccm, d. i. bis zur Marke, mit destillirtem Wasser verdünnt. Man lässt darauf so lange von der titrirten Seifelösung aus einer Bürette hinzulaufen, bis nach kräftigem Schütteln ein dichter zarter Schaum entsteht, welcher sich, ohne wieder zusammen zu sinken, mindestens fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Anfangs lässt man die Seifelösung zwischen jedesmaligem Schütteln reichlicher auf einmal zufliessen, gegen Ende jedesmal nur etwa 0,5 bis 1 ccm, zuletzt tropfenweise, bis ein geringer Ueberschuss derselben sich durch Schaumbildung zu erkennen giebt. Das Schütteln muss immer auf dieselbe Weise geschehen, und ist es am besten, von oben nach unten zu schütteln,

wobei der Stöpsel und Hals des Glases mit der rechten, der Boden mit der linken Hand ergriffen wird.

Zu einem zweiten Versuche verwendet man dieselbe Menge Wasser, oder wenn zu dem verdünnten Wasser (10:100) nur wenig Seifelösung verbraucht worden war, entsprechend mehr, 25 oder 50 ccm, so dass die jetzt im Voraus annähernd zu berechnende Menge Seifelösung 45 ccm nie übersteigt.

Die beim ersten Versuche gebrauchte Menge (resp. die berechnete) lässt man nun in der Weise zufliessen, dass man nach Zusatz von je 5 bis 6 ccm kräftig schüttelt. Nachdem man sich so dem bekannten Sättigungspunkte bis auf 1 bis 2 ccm genähert hat, wird der Versuch zu Ende geführt, indem man nach fernerem Zusatz von je einigen Tropfen schüttelt.

Sobald man im Titriren mit Seifelösung ein wenig Uebung erlangt hat, erkennt man den erforderlichen Verdünnungsgrad unschwer aus einem Vorversuch: Man versetzt circa 20 ccm Wasser in einem Reagirglase mit etwa 6 ccm Seifelösung und beobachtet nach dem Umschütteln die dadurch hervorgerufene Fällung. Erscheint die Flüssigkeit nur opalisirend, so können direct 100 ccm des betreffenden Wassers für den Versuch angewandt werden, ist dagegen ein starker Niederschlag entstanden oder befindet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige Haut (Anwesenheit von Magnesiumverbindungen), so ist eine bedeutende Verdünnung unumgänglich nothwendig. Zwischen diesen beiden Extremen muss die Erfahrung entscheiden.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifelösung ersieht man mit Hülfe der umstehenden Tabelle den entsprechenden Härtegrad, welcher im Falle vorheriger Verdünnung mit den Verdünnungscoëfficienten multiplicirt wird. Hatte man nur 10 oder 25 ccm Wasser (zu 100 ccm verdünnt) zu einem Versuche angewandt, so ist der gefundene Härtegrad also mit 10 resp. 4 zu multipliciren.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung angiebt.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrad
3,4 ccm	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0

Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,25 Härtegrad.

Verbrauchte Seifelösung	Härtegrad
11,3 ccm	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,26 Härtegrad.	
22,6 ccm	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,277 Härtegrad.	
33,3 ccm	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,294 Härtegrad.	
43,4 ccm	11,5
45,0 „	12,0
Die Differenz von 1 ccm Seifelösung = 0,31 Härtegrad.	

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass der Verbrauch an Seifelösung nicht genau in demselben Verhältnisse steigt, wie die Härte zunimmt. Die Ursache dieser Erscheinung ist vielleicht in der vorübergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfang bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalimetallsalze in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlasst und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalimetallsalze mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalimetallsalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern.

Die Thatsache, dass sehr verdünnte, neutrale Kalksalzlösungen, mit Seife versetzt, die Schaumbildung der letzteren verhindern, ohne damit sogleich einen Niederschlag zu geben, steht mit dieser Erklärungsweise im Einklang.

Der Gebrauch der Tabelle ist einfach. Finden sich die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung in der Tabelle verzeichnet, so liest man die dadurch angezeigten Härtegrade direct ab. Im anderen Falle sucht man die der gefundenen (Cubikcentimeter Seifelösung) zunächst stehende Zahl in der Tabelle links auf und notirt den entsprechenden Härtegrad. Die Differenz zwischen der Zahl der Tabelle und der gefundenen multiplicirt man mit den zunächst darunter angegebenen Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 ccm Seifelösung entsprechen. Darauf subtrahirt oder addirt man das so erhaltene Product von oder zu den zuerst notirten Härtegraden; je nachdem die gefundene Zahl von einer Tabellenzahl oder eine Tabellenzahl von der gefundenen abgezogen worden war.

Z. B. 1) Sind 31,6 ccm Seifelösung verbraucht worden, so ist die Härte nach der Tabelle = 8,0 Härtegraden.

2) Sind dagegen 31,0 ccm Seifelösung verbraucht worden, so ist die Härte 8,0 Härtegrade weniger 31,6 — 31,0 = 0,6 mal 0,277 gleich 0,17 Härtegraden, das ist = 7,83 Härtegraden.

Zu derselben Zahl gelangt man, wenn man zuerst die Härtegrade notirt, welche mit der zunächst niederen Zahl der Tabelle correspondiren. Man hat in diesem Falle 29,8 ccm Seifelösung gleich 7,5 Härtegraden. Die Differenz zwischen 31 und 29,8 ccm beträgt 1,2 ccm, diese, mit 0,277 multiplicirt, ergeben 0,33 Härtegrade. Addirt man dieses Product zu 7,5, so erhält man ebenfalls 7,83 Härtegrade.

Beispiele.

1) 20 ccm Wasser Nr. I., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 36,2 ccm Seifelösung = 9,35 Härtegraden: (36,7 ccm = 9,5°. Dffrz. 0,5 × 0,294 = 0,15 . 9,5 — 0,15 = 9,35°).

Die Gesammthärte des Wassers entspricht daher:

9,35 × 5 = 46,75 Härtegraden.

2) 100 ccm Wasser Nr. II. gebrauchten 25,0 ccm Seifelösung = 6,17 Härtegraden:
(24,4 ccm = 6,0°. Dffrz. 0,6 × 0,277 = 0,17 . 6,0 + 0,17 = 6,17°).

Die Gesammthärte beträgt also:

6,17 Härtegrade.

3) 25 ccm Wasser Nr. III., zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 25,4 ccm Seifelösung = 6,28 Härtegraden:
(24,4 ccm = 6,0°. Dffrz. 1,0 × 0,277 = 0,28 . 6,0 + 0,28 = 6,28°).

Die Gesammthärte entspricht also:

6,28 × 4 = 25,12 Härtegraden.

4) 100 ccm Wasser Nr. IV. gebrauchten 43,6 ccm Seifelösung = 11,56 Härtegraden:
(43,4 ccm = 11,5⁰. Dffrz. 0,2 × 0,31 = 0,06. 11,5 + 0,06 = 11,56⁰).
Die Gesammthärte ist also gleich:
11,56 Härtegraden.

Die Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 ccm Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 ccm- resp. 500 ccm-Flasche und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 ccm des filtrirten Wassers (resp. in 50 ccm mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt) wird die Härte auf die oben angegebene Weise bestimmt.

Beispiele.

1) 50 ccm Wasser Nr. I., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 41,0 ccm Seifelösung = 10,76 Härtegraden:
(41,8 ccm = 11,0⁰. Dffrz. 0,8 × 0,294 = 0,24. 11,0 — 0,24 = 10,76⁰).
Die bleibende Härte des Wassers entspricht also:
10,76 × 2 = 21,52 Härtegraden.

2) 100 ccm Wasser Nr. II. gebrauchten 9,0 ccm Seifelösung = 1,9 Härtegraden:
(9,4 ccm = 2,0⁰. Dffrz. 0,4 × 0,25 = 0,1. 2,0 — 0,1 = 1,9⁰).
Die bleibende Härte beträgt danach:
1,9 Härtegrade.

3) 50 ccm Wasser Nr. III., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gebrauchten 29,8 ccm Seifelösung = 7,5 Härtegraden:
(29,8 ccm = 7,5⁰).
Die bleibende Härte entspricht also:
7,5 × 2 = 15 Härtegraden.

4) 100 ccm Wasser Nr. IV. gebrauchten 14,1 Seifelösung = 3,24 Härtegraden:
(15,1 ccm = 3,5⁰ . Dffrz. 1,0 × 0,26 = 0,26 . 3,5 — 0,26 = 3,24⁰).

Die bleibende Härte beträgt also:

3,24 Härtegrade.

2. Methode von Boutron und Boudet.

Härtegrade = Theilen Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser.

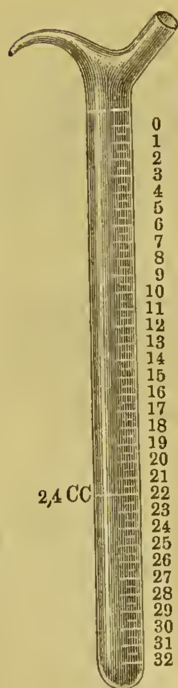
Dieses Verfahren unterscheidet sich dadurch von dem vorhergehenden, dass dabei die Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifelösung in so weit vermieden werden, dass man sie, ohne einen grossen Fehler zu begehen, vernachlässigen darf. Man bedarf daher bei dieser Methode keiner Tabelle.

Die Anwendung einer concentrirteren Seifelösung und eines Normalvolums von nur 40 ccm Wasser ermöglichen die Veränderung der Reaction in diesem Sinne.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Man misst mit einer Pipette 40 ccm des zu prüfenden Wassers ab und lässt dieselben in ein cylindrisches, mit Stöpsel versehenes Glasgefäss von etwa 60 bis 80 ccm Inhalt fliessen; dasselbe ist für 40 ccm mit einer Marke versehen. Von einem Wasser, dessen Härte 30 französische, also 16,8 deutsche Härtegrade übersteigt, wendet man nur 10 bis 20 ccm an, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und multiplicirt das erhaltene Resultat mit dem Verdünnungscoëfficienten.

Fig. 8.



Zur Aufnahme der Seifelösung, deren Bereitung später beschrieben ist, dient eine enge Tropfbürette von nebenstehend verzeichneter Form (Fig. 8); dieselbe hat den Namen Hydrotimeter erhalten.

Der Raum, welchen 2,4 ccm darin einnehmen, ist in 23 gleiche Theile, sogenannte Grade, getheilt und hat man diese Graduirung bis zu 32⁰ nach unten fortgesetzt. Um ein genaueres Ablesen zu ermöglichen, bringt man auch wohl eine Theilung in halbe Grade an.

Die Seifelösung ist so titrirt, dass davon genau 23 Grade genügen, um 8,8 mg durch Kohlensäure in Lösung gehaltenes Calciumcarbonat oder eine diesem äquivalente Menge eines anderen neutralen

Erdalkalimetallsalzes in 40 ccm wässeriger Lösung zu zersetzen und darin zugleich den erforderlichen Schaum hervorzurufen. Für die Schaumbildung in 40 ccm reinen destillirten Wassers ist ein Grad Seifelösung nothwendig, welcher, als an der Zersetzung nicht theilnehmend und nur für die Bezeichnung der Endreaction dienend, bei jedem Versuche in Abzug zu bringen ist. Um das Ablesen zu erleichtern, verrückt man daher den Nullpunkt der auf der Bürette verzeichneten Theilung um einen Grad nach unten, hat jedoch, wie dies selbstverständlich ist, die Seifelösung für jede Titration bis zu dem Kreisstriche über Null aufzufüllen.

Sind aber in 40 ccm Wasser 8,8 mg Calciumcarbonat gelöst, so enthalten 100 ccm desselben Wassers $8{,}8 \times 2{,}5 = 22$ mg dieses Salzes, d. h. 22 Grade Seifelösung zeigen 22 mg Calciumcarbonat in 100 ccm oder 100 g Wasser an. Ein Grad Seifelösung ist also, die Umsetzung als vollständig regelmässig angenommen, gleich einem Theil Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser oder gleich einem französischen Härtegrade.

Die Seifelösung bringt man am besten mit Hülfe einer Pipette durch die grössere Oeffnung in die Tropfbürette, welche man damit genau bis zum Kreisstriche über Null füllt.

Bei der Ausführung einer Bestimmung ergreift man die Tropfbürette mit dem Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, den Zeigefinger verwendet man zum Verschliessen der grösseren Oeffnung. Ein vorsichtiges Berühren der Bürette ist nothwendig, um die Ausdehnung derselben durch die Wärme der Hand zu verhüten. Durch ein geeignetes Neigen der Bürette, wobei man den Zeigefinger ein wenig von der weiteren Oeffnung entfernt, lässt man einen Theil der Seifelösung durch die enge Oeffnung in das cylindrische Stöpselglas, in welchem sich das zu prüfende Wasser befindet, fliessen. Man erfasst darauf das Glas mit der linken Hand, den Daumen auf dem Stöpsel, und schüttelt es kräftig von oben nach unten. Anfangs setzt man die Seifelösung nach jedesmaligem Schütteln in grösserer Menge, zuletzt tropfenweise hinzu, bis der dadurch entstehende Schaum nicht mehr verschwindet und sich etwa fünf Minuten wesentlich unverändert auf der Oberfläche der Flüssigkeit hält. Darauf bringt man die Tropfbürette in genau verticale Lage, saugt einen sich etwa in der engen Oeffnung noch befindenden Tropfen vorsichtig zurück und liest die verbrauchten Grade Seifelösung ab, nachdem die Flüssigkeit vollständig herabgeflossen ist, der Stand derselben sich also innerhalb der Bürette nicht mehr ändert.

Beispiele.

1) 10 ccm Wasser Nr. I., mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 21° Seifelösung.

Die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

21 × 4 = 84,0 franz. Härtegraden

oder 84,0 × 0,56 = 47,0 deutschen Härtegraden.

2) 40 ccm Wasser Nr. II. gebrauchten 12,4° Seifelösung.

Die Gesammthärte beträgt also:

12,4 franz. Härtegrade

oder 12,4 × 0,56 = 6,9 deutsche Härtegrade.

3) 10 ccm Wasser Nr. V. (aus einem Brunnen der Georgenstrasse in Berlin), mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 22,5° Seifelösung.

Die Gesammthärte entspricht also:

22,5 × 4 = 90,0 franz. Härtegraden

oder 90,0 × 0,56 = 50,4 deutschen Härtegraden.

4) 20 ccm Wasser Nr. VI. (aus einem zweiten Brunnen der Georgenstrasse in Berlin), mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 29,2° Seifelösung.

Die Gesammthärte beträgt also:

29,2 × 2 = 58,4 franz. Härtegrade

oder 58,4 × 0,56 = 32,7 deutsche Härtegrade.

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Diese bestimmt man in dem ausgekochten und filtrirten Wasser auf dieselbe Weise. Man verwendet entweder eine Probe von 40 ccm oder von 20 ccm, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt.

Beispiele.

1) 20 ccm Wasser Nr. I. gebrauchten 19,6° Seifelösung.

Die bleibende Härte entspricht also:

19,6 × 2 = 39,2 französischen Härtegraden

oder 39,2 × 0,56 = 21,9 deutschen Härtegraden.

2) 40 ccm Wasser Nr. II. gebrauchten 4,2° Seifelösung.

Die bleibende Härte beträgt also:

4,2 französische Härtegrade

oder 4,2 × 0,56 = 2,35 deutsche Härtegrade.

3. Methode von Wilson.

Härtegrade = Theilen Kalk in 100 000 Theilen Wasser.

Bei diesem Verfahren wird die Regelmässigkeit bei der Umsetzung zwischen Seifelösung und Erdalkalimetallsalzen durch Hinzufügen einer gesättigten Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) zu dem für die Untersuchung zu verwendenden Wasser bewirkt und dadurch ebenfalls der Gebrauch einer Tabelle vermieden.

Die Bestimmung der Gesammthärte.

Die Seifelösung wird zweckmässig so titrirt, dass genau 36 ccm zur Fällung von 12 mg Kalk, welche in 100 ccm Wasser als neutrales Salz gelöst sind, genügen; 3 ccm Seifelösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrad.

Für die Schaumbildung ist in dem mit Natriumcarbonat versetzten Wasser nur ein sehr geringer Ueberschuss von Seifelösung erforderlich, der dadurch veranlasste Fehler kommt nicht in Betracht.

Als Normalvolum wendet man 100 ccm Wasser an, zu denen man 4 ccm einer gesättigten Natriumcarbonatlösung fügt. Ist die Härte eines Wassers grösser als 12 Härtegrade, so muss vorher eine entsprechende Verdünnung von 10, 20 oder 50 ccm mit destillirtem Wasser auf 100 ccm eintreten.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht sonst genau in derselben Weise, wie dies früher für die Methode von Clark beschrieben worden ist. Die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung, durch 3 dividirt, ergeben direct die entsprechenden Härtegrade.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. II., mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 18,6 ccm Seifelösung; die Gesammthärte des Wassers entspricht also:

$$\frac{18{,}6}{3} = 6{,}2 \text{ Härtegraden.}$$

2) 20 ccm Wasser Nr. V., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 29,6 ccm Seifelösung; die Gesammthärte beträgt also:

$$\frac{29{,}6 \times 5}{3} = 49{,}33 \text{ Härtegrade.}$$

3) 25 ccm Wasser Nr. VI., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 23,7 ccm Seifelösung; die Gesammthärte entspricht also:

$$\frac{23,7 \times 4}{3} = 31,6 \text{ Härtegraden.}$$

Die Bestimmung der bleibenden Härte.

Dieselbe geschieht in dem ausgekochten und filtrirten Wasser genau auf gleiche Weise.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. II., mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 6 ccm Seifelösung; die bleibende Härte beträgt also:

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ Härtegrade.}$$

2) 50 ccm Wasser Nr. V., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 27,3 ccm Seifelösung; die bleibende Härte entspricht also:

$$\frac{27,3 \times 2}{3} = 18,2 \text{ Härtegraden.}$$

3) 100 ccm Wasser Nr. VI., mit destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit 4 ccm Sodalösung versetzt, gebrauchten 33,4 ccm Seifelösung; die bleibende Härte entpricht also:

$$\frac{33,4}{3} = 11,1 \text{ Härtegraden.}$$

Bemerkungen zu den Methoden der Härtebestimmung.

Die im Vorstehenden beschriebenen Methoden der Härtebestimmung sind bei im Allgemeinen grosser Genauigkeit doch mit einigen Uebelständen behaftet, welche erörtert werden sollen, da dieselben bei den drei verschiedenen Verfahren in ungleicher Weise hervortreten.

Die Unregelmässigkeiten bei der Umsetzung der Seife mit den die Härte des Wassers bedingenden Salzen, die ungleich energische Zersetzung des fettsauren Kaliums durch die Salze der verschiedenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums, besonders das eigenthümliche Verhalten der Seife gegen Verbindungen des letzteren, und die zersetzende Einwirkung, welche auch freie Kohlensäure auf Seife ausübt, gehören hierher.

Die Clark'sche Methode trägt den Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seifelösung durch Aufstellung einer Tabelle, für welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung experimentell ermittelt sind, Rechnung; der nachtheilige Einfluss von vorhandenen Magnesiumverbindungen lässt sich durch Arbeiten mit möglichst verdünntem Normalvolum einigermaassen vermeiden; die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure bleibt dagegen unberücksichtigt, der dadurch hervorgerufene Fehler ist jedoch meist sehr gering.

Die beiden anderen Methoden sind Abänderungen dieses ältesten Verfahrens, wodurch wesentlich nur eine Beseitigung des ersten der oben angeführten Uebelstände angestrebt wird.

Boutron und Boudet haben die Unregelmässigkeiten bei der Zersetzung der Seifelösung wenn auch nicht vollständig beseitigt, so doch auf ein zu vernachlässigendes Minimum beschränkt; aber die Anwendung einer concentrirten Seifelösung, welche bei ihrem Verfahren nothwendig wird, kann natürlich nicht zu ebenso genauen Resultaten führen, wie man sie bei Benutzung einer verdünnteren Maassflüssigkeit erhalten wird; denn ein geringes Zuviel, das zuweilen kaum zu vermeiden ist, wird im ersteren Falle einen grösseren Fehler als im letzteren zur Folge haben.

Die Einführung eines besonderen Messinstrumentes mit eigenartiger Graduirung, wodurch diesem Nachtheile einigermaassen begegnet werden soll, ist mindestens eine Unbequemlichkeit und kann die allgemeine Anwendung des Verfahrens nur erschweren.

Grössere Mengen vorhandener Magnesiumverbindungen machen auch hier eine starke Verdünnung des Normalvolums nothwendig, ein leicht gemachter Beobachtungsfehler wird in diesem Falle, wie bei jedem sehr harten Wasser, bedeutend multiplicirt; die freie Kohlensäure stört ebenso wie bei der Clark'schen Methode. Die mit Hülfe dieses Verfahrens erhaltenen Zahlen sind meist etwas zu hoch.

Anmerkung. Da die Grade des Hydrotimeters sehr nahe mit Zehntel-Cubikcentimetern zusammenfallen (1 Grad ist genau gleich 0,1043 ccm), so liegt die Frage nahe, ob man das Hydrotimeter für die Zwecke des Laboratoriums nicht besser durch eine Ausflussbürette ersetzen und die Seifelösung so titriren könne, dass 2,2 ccm zur Zersetzung von 8,8 mg Calciumcarbonat in 40 ccm Wasser und 0,1 ccm zur Schaumbildung in derselben Wassermenge genügen, dass also 0,1 ccm einem französischen Härtegrade entspreche.

Die gewöhnlichen Ausflussbüretten sind für diesen Zweck zu weit und gestatten kein genügend genaues Ablesen; bedient man sich aber enger bis zu 0,05 oder 0,02 ccm getheilter Büretten, so erhält man mit Hülfe einer, wie oben angegeben, titrirten Seifelösung dieselben Resultate, wie dies folgende Beispiele zeigen:

1) 10 ccm Wasser Nr. V., mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 2,35 ccm der obigen Seifelösung, ab für Schaumbildung 0,1 ccm, gleich 2,25 ccm zur Zersetzung.

Die Gesammthärte des Wassers beträgt also:

22,5 × 4 = 90 franz. Härtegrade.

2) 20 ccm Wasser Nr. VI., mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt, gebrauchten 3 ccm der obigen Seifelösung, ab für Schaumbildung 0,1 ccm, gleich 2,9 ccm zur Zersetzung.

Die Gesammthärte des Wassers beträgt also:

29 × 2 = 58 franz. Härtegrade.

	Gesammthärte, bestimmt mit Hülfe	
	des Hydrotimeters	der Ausflussbürette
Wasser Nr. V.	90 franz. Härtegrade	90 franz. Härtegrade
„ „ VI.	58,4 „ „	58 „ „

Leider nimmt die freiwillige Zersetzung der Seifelösung selbst bei nur gering gesteigerter Concentration nicht unbeträchtlich zu, welches Verhalten einer Abänderung des Verfahrens von Boutron und Boudet nach der eben bezeichneten Richtnng hindernd entgegentritt.

Wilson hat durch den Zusatz von Natriumcarbonatlösung eine vollständige Regelmässigkeit der Zersetzungsreaction erzielt und hebt dadurch zugleich die zersetzende Einwirkung der freien Kohlensäure auf; aber wenn Magnesiumsalze in dem zu prüfenden Wasser zugegen sind, lässt sich die Endreaction bei dieser Methode nur schwierig erkennen.

Der nach vollständiger Ausfällung der Calciumsalze trotz noch vorhandener Magnesiumverbindungen hierbei sofort erscheinende Schaum verschwindet, namentlich gegen Ende der Reaction, so langsam, dass man zweifelhaft sein kann, ob man mit dem Zusatz der Seifelösung fortfahren soll oder nicht.

Man findet daher die Härte eines Wassers, in welchem ausser Calciumsalzen verhältnissmässig grössere Mengen von Magnesiumverbindungen vorkommen, leicht zu niedrig.

Dies erhellt aus den folgenden Versuchen.

Es wurden drei Lösungen von bestimmten, weiter unten angegebenen Härtegraden bereitet; die Härte war im ersten Falle allein durch Magnesium-, in den beiden anderen Fällen durch Calcium- und Magnesiumverbindungen veranlasst. Diese Lösungen dienten zu einer vergleichenden Prüfung der drei Methoden; es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

Lösung	Härte, veranlasst durch Kalk		durch Magnesia		Gesammte künstliche Härte.	Bestimmung n. Clark	n. Boutron u. Boudet	n. Wilson
Nr. I.	—	+	20,0°	=	20,0°	19,75°	21,28°	18,33°
„ II.	4,5°	+	2,0°	=	6,5°	6,45°	6,86°	5,66°
„ III.	9,0°	+	3,0°	=	12,0°	11,88°	12,45°	10,80°

Bei den Bestimmungen nach Wilson verschwand der Schaum nach längerer Zeit (15 bis 20 Minuten) allerdings nochmals, ohne durch Schütteln wieder zu erscheinen, ein neuer Zusatz von Seifelösung war dazu erforderlich; diese Verzögerung der Endreaction macht aber sichere Bestimmungen unmöglich.

Da die letzten beiden Methoden demnach nur einseitige Verbesserungen sind, welche sogar neue, früher ganz oder theilweise vermiedene Uebelstände einführen, so sind sie nicht geeignet, das ältere Verfahren von Clark zu verdrängen; dieses übertrifft sie vielmehr im Allgemeinen in Bezug auf Genauigkeit und ist daher noch immer der weitgehendsten Anwendung fähig.

Allerdings geben die drei Methoden bei der Untersuchung von natürlichen Wässern, deren Gehalt an Magnesiumverbindungen gegen die darin vorkommenden Mengen von Calciumsalzen meist erheblich zurücktritt, gewöhnlich nur wenig von einander abweichende Resultate; dies ist z. B. aus der folgenden Zusammenstellung bezüglicher analytischer Daten ersichtlich.

	Gesammthärte		
	nach Clark	nach Boutron u. Boudet	nach Wilson
Wasser Nr. I. . . .	46,75°	47,00°	—
„ „ II. . . .	6,16°	6,90°	6,20°
„ „ V. . . .	49,40°	50,40°	49,33°
„ „ VI. . . .	1,56°	32,70°	31,60°
	Bleibende Härte		
Wasser Nr. I. . . .	21,52°	21,90°	—
„ „ II. . . .	1,90°	2,40°	2,00°

Auch lässt sich nicht verkennen, dass das Verfahren von Boutron und Boudet, da dasselbe die Anwendung nur kleiner, leicht transportirbarer Apparate und geringer Flüssigkeitsmengen voraussetzt, besonders geeignet ist, die Gesammthärte eines Wassers ausserhalb des Laboratoriums an der Quelle zu bestimmen; der Anwendung der Wilson'schen Methode endlich steht nichts entgegen, wenn man es mit einem Wasser zu thun hat, das nur Calciumverbindungen enthält, oder wenn man die Härtebestimmung hauptsächlich als Kalkbestimmung auffasst. Aus diesen Gründen haben beide Methoden in diesem Buche ebenfalls Platz gefunden.

VII. Bestimmung des Kalkes.

Die in dem Wasser befindlichen Calciumverbindungen werden als Kalk und zwar entweder gewichtsanalytisch oder titrimetrisch nach einem zuerst von Mohr empfohlenen Verfahren bestimmt.

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Kalk und Magnesia, welche in ein und derselben Wasserprobe ausgeführt wird, ist unter Nr. VIII. beschrieben. Die titrimetrische Bestimmung des Kalkes ist im Folgenden erläutert.

Methode von Mohr.

Dieselbe beruht darauf, dass man zur Ausfällung der Calciumverbindungen des Wassers eine abgemessene Menge Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalt anwendet, und diejenige Menge Oxalsäure, welche nicht in den gebildeten Calciumoxalatniederschlag übergeht, mit Chamäleonlösung zurücktitrirt.

Bei der Ausführung eines Versuches bringt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers in eine Maassflasche, welche bis zur Marke 300 ccm fasst, fügt 25 ccm $^1/_{10}$ normale Oxalsäure (bei sehr hartem Wasser 50 ccm), dann tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, um den entstandenen Niederschlag von Calciumoxalat compacter zu machen. Nach dem Erkalten, das sich durch Einstellen der Flasche in kaltes Wasser beschleunigen lässt, wird diese bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, der Inhalt durchgeschüttelt und durch ein trockenes faltiges Filter in ein trockenes Glas filtrirt. Bisweilen sind die ersten durch das Filter dringenden Tropfen nicht ganz klar, man lässt sie deshalb nicht sogleich in das Glas laufen oder giesst die anfangs trübe durchlaufende Flüssigkeit auf das Filter zurück.

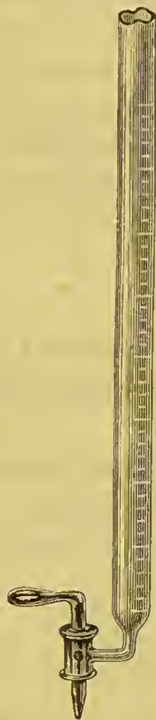
Von dem klaren Filtrat werden 200 ccm in eine grössere weithalsige Kochflasche von 500 bis 600 ccm Inhalt gebracht, mit 10 bis 15 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt und bis auf etwa 60° C. erwärmt. Darauf fügt man so lange eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat (Chamäleonlösung) aus einer Chamäleonbürette oder Blasebürette (Fig. 9 und Fig. 10) hinzu, bis eine bleibende schwache Röthung entsteht.

Die durch die hinzugesetzte Chamäleonlösung bewirkte Rothfärbung der Flüssigkeit verschwindet anfangs nur langsam, dann aber fast momentan, und erst gegen Ende des Versuches halten sich die auf Zusatz weniger Tropfen der Maassflüssigkeit entstehenden rothen Wolken wieder länger in dem Wasser, bis schliesslich ein neuer Tropfen, selbst nach dem Umschütteln, eine dauernde schwache Röthung hervorruft.

Da von den 300 ccm Flüssigkeit nur 200 ccm für die letzte Bestimmung verwandt werden, so muss man die dabei verbrauchten

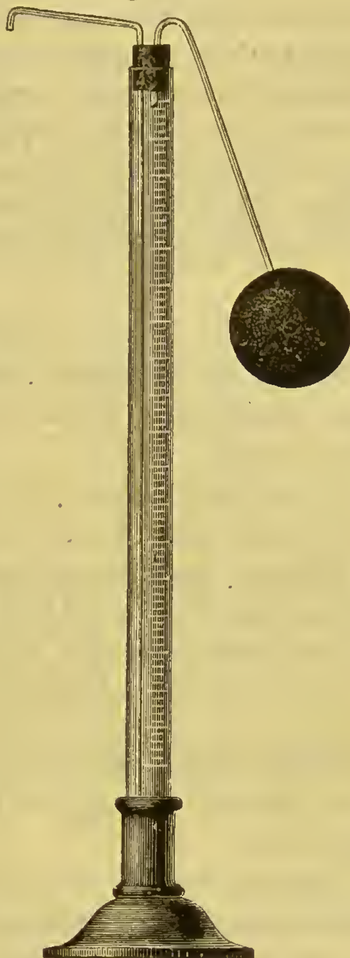
Cubikcentimeter Maassflüssigkeit mit $1^1/_2$ multipliciren, um die zur Oxydation der gesammten, überschüssig hinzugesetzten Oxalsäure nöthige Menge Chamäleonlösung zu erfahren; man zieht von der letzteren 0,1 ccm für die stärkere Röthung ab.

Fig. 9.



Chamäleonbürette.

Fig. 10.



Blasebürette.

Durch einen Vorversuch ist der Werth, die Concentration der Chamäleonlösung ermittelt, d. h. festgestellt, wie viel Cubikcentimeter von derselben nöthig sind, um die Oxalsäure in 25 oder 50 ccm der $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung zu oxydiren.

25 ccm der $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung genügen genau zur Ausfällung von 0,070 g Kalk (Calciumoxyd) und werden zugleich durch eine bestimmte und bekannte Menge Chamäleonlösung oxydirt; die letztere entspricht daher ebenfalls 0,070 g Kalk.

Um den Kalkgehalt des Wassers zu finden, zieht man diejenige Menge Chamäleonlösung, welche durch die, von dem vorhandenen Kalk nicht gebundene Oxalsäure reducirt wurde, von der zur Oxydation von 25 ccm Oxalsäurelösung erforderlichen Menge Chamäleon-

lösung ab; die in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Kalk berechnen sich sodann nach dem Ansatze:

$$G : D = 70 : x,$$

wobei G die Anzahl der zur Oxydation von 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung nöthigen Cubikcentimeter Chamäleonlösung bedeutet, D aber die Differenz zwischen dieser und derjenigen Menge Permanganatlösung bezeichnet, welche zum Oxydiren der in den 300 ccm Flüssigkeit überschüssig vorhandenen Oxalsäure verwandt wurde.

Hatte man 100 ccm Wasser statt mit 25 ccm mit 50 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung versetzt, so ist selbstverständlich statt 70 die Zahl 140 zu schreiben, ebenso die zur Oxydation nöthige Menge Chamäleonlösung (G) zu verdoppeln.

Beispiele:

27 ccm der zu den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Oxalsäurelösung, also auch 0,070 g Kalk.

1) 100 ccm Wasser Nr. I. wurden mit 25 ccm Oxalsäure versetzt, wonach man weiter, wie oben angegeben, operirte.

200 ccm des Filtrates gebrauchten 7,15 ccm Chamäleonlösung, 300 ccm also 10,73 — 0,1 = 10,63 ccm.

Der Kalkgehalt des Wassers ergiebt sich nach:

$$27 : 16,37\ (27 - 10,63) = 70 : x$$
$$x = 42,44.$$

In 100 000 Theilen Wasser finden sich also 42,44 Theile Kalk.

2) 100 ccm Wasser Nr. II. wurden mit 25 ccm Oxalsänre versetzt u. s. w.

200 ccm des Filtrats gebrauchten 16,45 ccm Chamäleonlösung, 300 ccm also 24,68 — 0,1 = 24,58 ccm.

Der Kalkgehalt ist nach:

$$27 : 2,42\ (27 - 24,58) = 70 : x$$
$$x = 6,27.$$

100 000 Theile Wasser enthalten also 6,27 Theile Kalk.

3) 100 ccm Wasser Nr. III. wurden mit 25 ccm Oxalsäure versetzt u. s. f.

200 ccm des Filtrates bedurften 12,1 ccm Chamäleonlösung, 300 ccm also 18,15 — 0,1 = 18,05 ccm.

Der Kalkgehalt ergiebt sich durch:

$$27 : 8,95\ (27 - 18,05) = 70 : x$$
$$x = 23,21.$$

100 000 Theile Wasser enthalten daher 23,21 Theile Kalk.

4) 100 ccm Wasser Nr. IV. wurden mit 25 ccm Oxalsäure versetzt u. s. w.

200 ccm des Filtrates erforderten 15 ccm Chamäleonlösung, 300 ccm also 22,5 — 0,1 = 22,4.

Der Kalkgehalt berechnet sich nach:

$$27 : 4,6\ (27 - 22,4) = 70 : x$$
$$x = 11,92.$$

100 000 Theile Wasser enthalten also 11,92 Theile Kalk.

Wir stellen im Folgenden die Resultate zusammen, welche bei der titrimetrischen und gewichtsanalytischen Bestimmung des Kalkes in den obigen vier Wässern erhalten worden sind:

	Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser	
	volumetrisch bestimmt	gewichtsanalytisch bestimmt
Wasser Nr. I.	42,44	43,23
„ „ II.	6,27	6,38
„ „ III.	23,21	22,62
„ „ IV.	11,92	11,92

Beide Verfahren geben bei sorgfältigem Arbeiten genaue und, wie aus den angeführten Beispielen ersichtlich ist, nahezu übereinstimmende Resultate; die Ergebnisse der titrimetrischen Methode schwanken etwas, wenn man nicht sorgfältig darauf achtet, dass zur Bezeichnung der Endreaction stets die gleiche Menge Chamäleonlösung angewandt werde. Färbt man die Flüssigkeit zu roth, so erhält man zu niedrige Zahlen.

VIII. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kalkes und der Magnesia.

Je nachdem ein hartes oder weiches Wasser zur Prüfung vorliegt, misst man davon 500 ccm oder 1000 ccm ab, säuert die Probe schwach mit Salzsäure an und dampft sie auf etwa 150 ccm ein. Die Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniumchlorid und erhitzt sie in einem Gefäss, in welchem beim Kochen durch Verspritzen von Flüssigkeitspartikelchen Verluste nicht eintreten können, z. B. in einem schräg gelegten Kolben, einem Erlenmeyer'schen Kolben mit aufgesetztem Trichter oder einem Becherglase mit aufgelegtem Uhrglase, zum Sieden. Man fügt sodann Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu, und filtrirt von dem dadurch hervorgerufenen, meist sehr geringen

Niederschlage, dessen gewöhnliche Bestandtheile Kieselsäure, Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat sind, in einen Erlenmeyer'schen Kolben, welcher bei 250 ccm mit einer Marke versehen ist. Der Niederschlag wird mit wenig heissem Wasser ausgewaschen, und das von Neuem zum Sieden erhitzte Filtrat darauf so lange mit Ammoniumoxalat versetzt, als eine Fällung von Calciumoxalat entsteht. Man lässt die Flüssigkeit alsdann erkalten, füllt mit destillirtem Wasser genau bis zur Marke auf und wartet, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Von der klaren, darüberstehenden Flüssigkeit saugt man eine kleine Menge mit einer Pipette auf und befeuchtet damit ein Filter, welches sich scharf an die Wandungen des Trichters anlegt. Man überzieht den Rand des Erlenmeyer'schen Kolbens an der Ausgussstelle mit einer dünnen Fettschicht und giesst die Flüssigkeit an einem Glasstabe hinab auf das Filter. Von dem klaren Filtrat misst man, bevor Waschwasser hinzugebracht worden ist, 200 ccm mit Hülfe einer Pipette ab, lässt sie in ein Becherglas fliessen, und stellt sie für die Magnesiumbestimmung bei Seite.

Bestimmung des Kalkes.

Der Niederschlag wird auf das Filter gebracht, indem man die letzten Antheile desselben mit heissem destillirtem Wasser nachspült und Partikelchen, welche an den Wandungen des Glasgefässes haften bleiben, mit einer Federfahne oder einem am unteren Ende mit Kautschuk überzogenen Glasstabe loslöst. Der Niederschlag wird mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis ein Tropfen des ablaufenden Waschwassers, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Bei dem Auswaschen spritzt man das heisse Waschwasser rings auf den oberen Rand des Filters, so dass der Niederschlag sich im unteren Theil des Filters ansammelt. Das Auswaschen geht am raschesten von statten, wenn man die in dem Trichter befindliche Flüssigkeit möglichst vollständig ablaufen lässt, bevor man neue Mengen von Waschwasser hinzubringt. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf dem Trichter, zweckmässig im Dampfbade, getrocknet und der trockene Inhalt des Filters in einen gewogenen Platintiegel gebracht. Das Filter verascht man am Platindraht, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, befeuchtet sie dort mit einem Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und glüht den Tiegel, indem man die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners unter dem Boden desselben hin und

her bewegt. Der Boden des Tiegels darf nur leicht rothglühend werden. Je vorsichtiger man glüht, von desto weisserer Farbe ist das auf diese Weise aus dem Calciumoxalat erzeugte Calciumcarbonat. Wenn indessen durch ein schnelleres Erhitzen eine geringe Menge freier Kohle sich ausscheidet und das Calciumcarbonat grau färbt, so muss man den Zutritt der Luft befördern und die Hitze so verstärken, dass die ausgeschiedene Kohle vollständig verbrennt. Es wird dadurch etwas Kohlensäure ausgetrieben. In einem solchen Falle wird daher der Inhalt des Tiegels mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet, bei gelinder Wärme, am besten im Wasserbade, getrocknet und später über einer Flamme sehr allmählich erhitzt, doch nicht bis zum Glühen. Diese Operation wiederholt man, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert.

Multiplicirt man die gefundene Menge Calciumcarbonat mit 0,56, so erhält man die derselben entsprechende Menge Kalk; dividirt man die so ermittelten Milligramme dieser Verbindung durch die zum Versuche angewandte Anzahl 100 ccm Wasser, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Kalk.

Beispiele.

1) 500 ccm Wasser Nr. I. gaben 0,386 g Calciumcarbonat, welche 386 $\times$ 0,56 = 216,16 mg Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{216,16}{5} = 43,23 \text{ Theile Kalk.}$$

2) 500 ccm Wasser Nr. II. gaben 0,057 g Calciumcarbonat, welche 57 $\times$ 0,56 = 31,9 mg Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{31,9}{5} = 6,38 \text{ Theile Kalk.}$$

3) 1000 ccm Wasser Nr. III. gaben 0,404 g Calciumcarbonat, welche 404 $\times$ 0,56 = 226,2 mg Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{226,2}{10} = 22,62 \text{ Theile Kalk.}$$

4) 500 ccm Wasser Nr. IV. gaben 0,1065 g Calciumcarbonat, welche 106,5 $\times$ 0,56 = 59,64 mg Kalk entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{59,64}{5} = 11,92 \text{ Theile Kalk.}$$

Bestimmung der Magnesia.

Die für die Magnesiabestimmung zurückgestellten 200 ccm Flüssigkeit werden mit 80 bis 100 ccm starken Ammoniaks und einem nicht zu bedeutenden Ueberschuss von Natriumphosphatlösung versetzt. Ein sofort oder durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstabe entstehender Niederschlag ist Ammonium-Magnesiumphosphat; dasselbe scheidet sich erst nach längerer Zeit vollständig aus der Lösung ab, weshalb man das Ganze wohlbedeckt und ohne Erwärmen 12 Stunden stehen lässt. Alsdann giesst man die klare Flüssigkeit durch ein an den Seiten des Trichters gut anliegendes Filter und bringt auf dasselbe auch den Niederschlag unter Beobachtung der für das Abfiltriren von Calciumoxalat angegebenen Vorsichtsmaassregeln. Nach vollständigem Abtropfen der Flüssigkeit wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung aus drei Theilen destillirten Wassers und einem Theil Ammoniakflüssigkeit (von 0,96 specif. Gew.) behutsam aus, bis das Filtrat bei dem Verdampfen auf Platinblech einen kaum wahrnehmbaren Hauch eines glühbeständigen Rückstandes hinterlässt, welcher sich bei weiterem Auswaschen nicht mehr vermindert. Nach dem Trocknen entfernt man den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, bringt ihn in einen Platin- oder Porcellantiegel und äschert das Filter an einer Platinspirale ein. Diese Operation geht wegen der Durchdringung der Papierfaser mit dem Salze nur langsam von statten. Man glüht den Niederschlag anfangs gelinde und bei bedecktem Tiegel, später stärker, indem man durch Schieflegen des Deckels der Luft Zutritt gestattet.

Ammonium-Magnesiumphosphat wird durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat umgewandelt. Bei richtiger Führung des Processes erscheint der geglühte und wieder erkaltete Niederschlag rein weiss; hat man dagegen die Temperatur zu schnell gesteigert, so wird er grau und lässt sich nur sehr schwer bei Zutritt der Luft weiss brennen.

Da Platin bei dem Glühen des Ammonium-Magnesiumphosphats etwas angegriffen wird, so führt man diese Operation besser in einem Porcellantiegel aus. Erhitzt man denselben zuletzt kurze Zeit mittelst eines kleinen Gebläses, so erhält man das Magnesiumpyrophosphat von genügend weisser Farbe. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das Gewicht des Niederschlages multiplicirt man mit 0,3603, man erfährt dadurch die demselben entsprechende Menge Magnesia.

Diese, mit $^5/_4$ multiplicirt, giebt die in dem in Arbeit genommenen Wasser vorkommende Menge dieser Substanz. Dividirt man die so gefundenen Milligramme Magnesia durch die zum Versuch verwandte Anzahl „100 ccm Wasser“, so erhält man die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Magnesia.

Beispiele.

1) 500 ccm Wasser Nr. I., in obiger Weise behandelt, gaben: 0,0385 g Magnesiumpyrophosphat $\times$ 0,3603 = 0,01387 g $\times \frac{5}{4}$ = 17,33 mg Magnesia: 5 = 3,46 Theile Magnesia in 100 000 Theilen Wasser.

2) 1000 ccm Wasser Nr. III., in obiger Weise behandelt, gaben: 0,0335 g Magnesiumpyrophosphat $\times$ 0,3603 = 0,01207 g $\times \frac{5}{4}$ = 15,08 mg Magnesia: 10 = 1,51 Theile Magnesia in 100 000 Theilen Wasser.

IX. Bestimmung der Magnesia aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Ergebniss der Kalkbestimmung.

Die Menge der in einem Wasser als Salz gelösten Magnesia lässt sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Resultate der Kalkbestimmung erschliessen, wenn man den sich dabei direct ergebenden Werth durch Multiplication mit $^5/_7$ auf die äquivalente Menge Magnesia reducirt. Die freie Kohlensäure wirkt, wie Seite 78 erläutert, ebenfalls zersetzend auf die Seifelösung ein; der Fehler, welchen sie veranlasst, wird hierbei vernachlässigt; derselbe ist meist sehr gering.

Beispiele.

1) Die Gesammthärte des Wassers Nr. I. beträgt 46,75 deutsche Grade, dasselbe hat einen Kalkgehalt von 42,44; die Differenz zwischen beiden Zahlen ist 4,31; 100000 Theile des Wassers enthalten danach:

$$4,31 \times \frac{5}{7} = 3,08 \text{ Theile Magnesia.}$$

2) Die Gesammthärte des Wassers Nr. III. beträgt 25,12 deutsche Grade, dasselbe hat einen Kalkgehalt von 23,21 Theilen; die Differenz zwischen beiden Zahlen ist 1,91; 100000 Theile Wasser enthalten danach:

$$1,91 \times \frac{5}{7} = 1,36 \text{ Theile Magnesia.}$$

Sicherer, allerdings nur mit grösserem Zeitaufwande, ist die Magnesia auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen.

Nach den verschiedenen Methoden wurden gefunden:

Theile Magnesia in 100000 Theilen Wasser

	D. gew.-analyt. Best.	D. Differenzbest.
Wasser Nr. I.	3,46	3,08
„ „ III.	1,51	1,36

X. Bestimmung der Alkalimetalle.

Fast alle Salze der Alkalimetalle sind leicht löslich in Wasser; die wenigen schwer löslichen Verbindungen, welche diese Metalle eingehen, wie Natriumantimoniat, Kaliumplatinchlorid, saures Kaliumtartrat etc., sind nicht ohne Weiteres für die Zwecke der quantitativen Analyse zu verwerthen, weil viele andere Metalle unter gleichen Verhältnissen ebenfalls schwer lösliche oder unlösliche, analog zusammengesetzte Verbindungen bilden.

Man kann daher die Alkalimetalle nicht durch Ausfällen von anderen gleichzeitig gelösten Metallen trennen, sondern muss zunächst die letzteren aus der Lösung entfernen, ehe man zur Bestimmung der Alkalimetalle schreitet. Die in der Lösung zurückgebliebenen Alkalimetallsalze werden in Sulfate oder Chloride übergeführt, wenn sie nicht schon als solche vorhanden sind; man dampft darauf zur Trockne, glüht den Rückstand und wägt.

Kaliumplatinchlorid, Ka_2PtCl_6, ist vor dem krystallwasserhaltigen Natriumplatinchlorid, $Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$, durch Unlöslichkeit in Alkohol-Aether ausgezeichnet; durch Ueberführung der Alkalimetallsalze in ihre Platinchloriddoppelverbindungen kann man daher die quantitative Trennung des Kaliums vom Natrium bewirken.

Die Bestimmung der Alkalimetalle in dem natürlichen Wasser wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Man dampft 500 bis 1000 ccm, bei sehr geringem Gehalt an Alkalimetallsalzen eine noch grössere Quantität, des zu prüfenden Wassers in einer grossen Platinschale auf dem Wasserbade bis auf 150 bis 200 ccm ein. Das Verdampfen muss unter strenger Beobachtung der Seite 52 angegebenen Vorsichtsmaassregeln geschehen. Zu der eingeengten Flüssigkeit fügt man 15 bis 20 ccm einer gesättigten Lösung von reinem Baryumhydrat und erhitzt kurze Zeit, bis der gebildete Niederschlag, in welchen von den im Wasser gelösten Mineralsubstanzen Carbonate und Hydrate des Calciums und Magnesiums, Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat,

Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure übergehen, sich rasch absetzt. Darauf giesst man den Inhalt der Schale in ein 250 ccm-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt damit nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 200 ccm des Filtrats werden mit Hülfe einer 100 ccm-Pipette, welche man zuvor mit einem geringen Theil der filtrirten Flüssigkeit ausgeschwenkt hat, in die Platinschale zurückgebracht. Man erhitzt auf dem Wasserbade und fügt so lange eine Lösung von reinem Ammoniumcarbonat hinzu, als dadurch noch eine Fällung (Baryum-, Calciumcarbonat) entsteht. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Niederschlag zu schweren Flocken zusammengegangen ist, giesst den Inhalt der Schale wieder in ein 250 ccm-Fläschchen, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt damit nach dem Erkalten bis zur Marke auf. Man lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. 200 ccm des klaren Filtrates werden, genau wie oben beschrieben, in die wohlgereinigte Platinschale zurückgebracht und auf dem Wasserbade unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Ammoniumoxalatlösung, zur Abscheidung der letzten Spuren gelöster Calcium- und Baryumverbindungen, zur Trockne verdampft. Der trockene Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze gelinde geglüht. Um dabei jeden Verlust durch Abspringen zu verhüten, bedeckt man die Schale anfangs mit einem grossen Uhrglase und bewegt eine kleine Flamme an der unteren Fläche derselben vorsichtig hin und her. Dem lästigen, durch plötzlich entwickelte Wasserdämpfe veranlassten Abspringen beim Glühen wird wirksam auch dadurch vorgebeugt, dass man vorher die Schale mit dem Rückstande in einem Luftbade 20 bis 30 Minuten auf 110 bis 120° erhitzt. Der gewöhnlich etwas geschwärzte Glührückstand wird in wenig heissem destillirtem Wasser aufgenommen und von etwa zurückbleibenden Kohlenpartikelchen durch Filtriren getrennt. Man wendet dazu ein sehr kleines Filter an und lässt das Filtrat in eine gewogene kleine Platinschale oder einen gewogenen Platintiegel fliessen. Die grössere Platinschale, wie das Filter werden mit wenig heissem destillirtem Wasser nachgewaschen. Man verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade und fügt, noch ehe alles Wasser verjagt worden ist, einige Tropfen Salzsäure hinzu, um etwa gebildete Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride zu verwandeln. Man muss hierbei sehr vorsichtig sein, weil eventuell durch Aufbrausen von Kohlensäure Tröpfchen der Flüssigkeit über den Rand der kleinen

Schale geschleudert werden können. Der vollständig zur Trockne gebrachte Verdampfungsrückstand wird gelinde bis zum beginnenden Schmelzen der Alkalimetallchloride geglüht, wonach man die kleine Platinschale in den Exsiccator bringt und nach dem Erkalten wägt.

Multiplicirt man die gefundenen Milligramme Alkalimetallchloride mit $^{25}/_{16}$ und dividirt man das Product durch die Anzahl „100 ccm Wasser", welche zum Versuch benutzt worden ist, so erhält man die auf 100 000 Theile Wasser kommenden Theile Alkalimetallchloride.

Die in den natürlichen Wässern befindlichen Alkalimetallsalze bestehen gewöhnlich zum grösseren Theil aus Alkalimetallchloriden und Alkalimetallsulfaten. Man dampft daher von chlor- bezw. schwefelsäurearmen Wässern grössere Volume als von chlor- bezw. schwefelsäurereichen Wässern für die Zwecke der Alkalimetallbestimmung ein.

Beispiele.

1) 500 ccm Wasser Nr. I. lieferten bei obiger Behandlung 178,5 mg Alkalimetallchloride.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen daher:

$$\frac{178{,}5 \times 25}{5 \times 16} = 55{,}76 \text{ Theile Alkalimetallchloride.}$$

2) 1000 ccm Wasser Nr. II. lieferten bei obiger Behandlung 30,5 mg Alkalimetallchloride.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen daher:

$$\frac{30{,}5 \times 25}{10 \times 16} = 4{,}76 \text{ Theile Alkalimetallchloride.}$$

3) 500 ccm Wasser Nr. III. lieferten bei obiger Behandlung 54 mg Alkalimetallchloride.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen daher:

$$\frac{54 \times 25}{5 \times 16} = 16{,}88 \text{ Theile Alkalimetallchloride.}$$

4) 1000 ccm Wasser Nr. IV. lieferten bei obiger Behandlung 44 mg Alkalimetallchloride.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen daher:

$$\frac{44 \times 25}{10 \times 16} = 6{,}87 \text{ Theile Alkalimetallchloride.}$$

Bestimmung des Kaliums als Kaliumchlorid.

Der bei der Bestimmung der Gesammtalkalimetallchloride gebliebene Rückstand wird in wenig destillirtem Wasser gelöst, die Lösung in eine kleine Porcellanschale gebracht und darin mit einer überschüssigen Menge von Platinchlorid versetzt. Man darf das letztere Reagens nicht sparen, da es nothwendig ist, dass nicht nur das Kaliumchlorid, sondern auch das Natriumchlorid in die Platindoppelverbindung übergeführt werde. Fügt man zu wenig davon hinzu, so erhält man schliesslich ein Gemisch von Kaliumplatinchlorid und Natriumchlorid, welche beide unlöslich in Aether-Alkohol sind, und durch dieses Lösungsmittel daher nicht von einander getrennt werden können. Man dampft, obschon der grössere Theil des Kaliumchlorids bereits bei dem ersten Zusatz von Platinchlorid gefällt wird, das Ganze auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein, aber nicht bis zur völligen Trockniss, damit das Natriumplatinchlorid nicht sein Krystallwasser verliere. Der Inhalt der Schale erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese behandelt man mit Alkohol von etwa 0,83 Gewicht, welchem man den fünften oder sechsten Theil seines Volums Aether hinzugesetzt hat. Wenn beim Abdampfen das Ganze bis zur völligen Trockniss gebracht worden ist, so löst sich das Natriumplatinchlorid nur langsam und oft unvollkommen in dem ätherhaltigen Alkohol auf, aber leicht, wenn es sein Krystallwasser behalten hat, während das Kaliumplatinchlorid sich vollständig abscheidet. Dasselbe wird auf einem gewogenen Filter mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat vollständig farblos abläuft. Man trocknet das Filter bei 100° C. und wägt es zwischen zwei Uhrgläsern. Von verschiedenen Seiten wird empfohlen, den Niederschlag von Kaliumplatinchlorid bei 130° bis zu constantem Gewichte zu trocknen. Die bei 100° noch zurückgehaltene Menge hygroskopischen Wassers ist indessen so minimal, dass sie gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Das schliessliche Trocknen bei 130° hat jedoch den Vortheil, dass man dabei etwas rascher zum Ziel gelangt. Es versteht sich von selbst, dass das zur Anwendung kommende gewogene Filter in dem einen wie dem anderen Falle bei der betreffenden Temperatur, d. h. also 100 oder 130°, bis zu constantem Gewicht getrocknet sein muss.

Multiplicirt man die gefundenen Milligramme Kaliumplatinchlorid mit 0,305, so erhält man die ihnen entsprechenden Milligramme Kaliumchlorid. Multiplicirt man dieselben mit $^{25}/_{16}$ und

dividirt man das Product durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zum Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die auf 100 000 Theile Wasser kommenden Theile Kaliumchlorid. Durch Multiplication mit 0,631 ergeben sich daraus die correspondirenden Theile Kaliumoxyd (Ka_2O).

Beispiele.

1) 500 ccm Wasser Nr. I. lieferten, auf obige Weise behandelt, 234 mg Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen 234 × 0,305 = 71,37 mg Kaliumchlorid.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen daher:

$$\frac{71,37 \times 25}{5 \times 16} = 22,30 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$22,30 \times 0,631 = 14,07 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

2) 1000 ccm Wasser Nr. II. lieferten, auf obige Weise behandelt, 8 mg Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen 8 × 0,305 = 2,44 mg Kaliumchlorid.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen daher:

$$\frac{2,44 \times 25}{10 \times 16} = 0,38 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$0,38 \times 0,631 = 0,24 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

3) 500 ccm Wasser Nr. III., auf obige Weise behandelt, lieferten 84,5 mg Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen 84,5 × 0,305 = 25,77 mg Kaliumchlorid.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen also:

$$\frac{25,77 \times 25}{5 \times 16} = 8,05 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$8,05 \times 0,631 = 5,08 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

4) 1000 ccm Wasser Nr. IV., auf obige Weise behandelt, lieferten 35 mg Kaliumplatinchlorid. Dieselben entsprechen 35 × 0,305 = 10,67 Theilen Kaliumchlorid.

Auf 100 000 Theile Wasser kommen also:

$$\frac{10,67 \times 25}{10 \times 16} = 1,67 \text{ Theile Kaliumchlorid}$$

oder:

$$1,67 \times 0,631 = 1,05 \text{ Theile Kaliumoxyd.}$$

Bestimmung des Natriums als Natriumchlorid.

Zieht man von den gefundenen Theilen der Gesammtalkalimetallchloride die gefundenen Theile Kaliumchlorid ab, so erhält man in der Differenz die auf 100 000 Theile Wasser kommenden Theile Natriumchlorid.

Beispiele.

1) 100 000 Theile Wasser Nr. I. enthalten:
55,76 — 22,30 = 33,46 Theile Natriumchlorid.

2) 100 000 Theile Wasser Nr. II. enthalten:
4,76 — 0,38 = 4,38 Theile Natriumchlorid.

3) 100 000 Theile Wasser Nr. III. enthalten:
16,88 — 8,05 = 8,83 Theile Natriumchlorid.

4) 100 000 Theile Wasser Nr. IV. enthalten:
6,87 — 1,67 = 5,20 Theile Natriumchlorid.

Da das Chlor in dem natürlichen Wasser meist ausschliesslich an Natrium gebunden ist, und umgekehrt das Natrium fast nur an Chlor, so gelangt man bei der Mehrzahl der Wässer zu denselben Resultaten, wenn man das gefundene Chlor auf Chlornatrium berechnet.

XI. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxydes und der Thonerde.

Mit der Bestimmung der Kieselsäure im Wasser verbindet man zweckmässig die Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde. Man verfährt dabei, wie folgt:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure angesäuert, und in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft.

Bestimmung der Kieselsäure.

Den trockenen Rückstand befeuchtet man mit concentrirter Salzsäure und fügt nach zehn Minuten 50 bis 80 ccm destillirten Wassers hinzu. Man rührt um, lässt das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat sich absetzen, filtrirt die klare Flüssigkeit durch ein gut anliegendes Filter, versetzt das in der Schale zurückgebliebene Kieselsäurehydrat von Neuem mit wenig concentrirter Salzsäure und fügt nach einiger Zeit nochmals destillirtes Wasser hinzu. Man lässt absetzen, bringt zuerst die klare Flüssigkeit und zuletzt auch das Kieselsäurehydrat auf das Filter und wäscht mit heissem destillirtem Wasser aus, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrates, auf Platinblech verdampft, einen glühbeständigen Rückstand nicht mehr hinterlässt. Man trocknet das Filter zuerst im Dampfbade, sodann zweckmässig in einem Luftbade bei 110 bis 120°, bringt den leicht staubenden Inhalt des Filters vorsichtig in einen gewogenen Platintiegel, verascht das Filter am Platindraht und lässt die Asche ebenfalls in den Tiegel fallen. Der bei dem Erhitzen des Kieselsäurehydrates entwickelte Wasserdampf führt leicht glühbeständige Partikelchen mit sich fort. Man erhitzt den Tiegel daher anfangs gelinde über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners, steigert die Temperatur allmählich und glüht den Tiegel schliesslich kurze Zeit über einer kleinen Gebläseflamme, da bei der auf diese Weise bewirkten Umwandlung des Kieselsäurehydrates in Kieselsäureanhydrid die letzten Reste des Wassers nur schwierig fortgehen. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das geglühte Kieselsäureanhydrid zieht aus der Luft mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, und zwar um so leichter, je weniger hoch die Temperatur beim Glühen gesteigert worden ist; es empfiehlt sich daher, beim Wägen möglichst rasch zu verfahren.

Reines Kieselsäureanhydrid verflüchtigt sich vollständig, wenn man es in einem Platingefäss mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhitzt. Die aus den natürlichen Wässern abgeschiedene Kieselsäure hinterlässt bei dieser Probe zuweilen einen geringen glühbeständigen Rückstand, welcher jedoch in den meisten Fällen zu unbedeutend ist, um eine Correctur nothwendig zu machen.

Die Kieselsäure wird ebenso wie die übrigen im Wasser vorhandenen Säuren als Anhydrid bestimmt. Der Kürze halber und den herrschenden Gepflogenheiten uns anpassend, lassen wir bei den analytischen Angaben die Bezeichnung: „Anhydrid“ fort.

Dividirt man die gefundenen Milligramme Kieselsäure durch die zum Versuche verwandte Anzahl „100 ccm Wasser“, so erhält man die in 100000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Kieselsäure.

Beispiele.

1) 500 ccm Wasser Nr. I. gaben 18,5 mg Kieselsäure.
100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{18,5}{5} = 3,7 \text{ Theile Kieselsäure } (Si\,O_2).$$

2) 500 ccm Wasser Nr. II. gaben 6,5 mg Kieselsäure.
100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{6,5}{5} = 1,3 \text{ Theile Kieselsäure } (Si\,O_2).$$

3) 500 ccm Wasser Nr. III. gaben 4 mg Kieselsäure.
100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{4}{5} = 0,8 \text{ Theile Kieselsäure.}$$

4) 500 ccm Wasser Nr. IV. gaben 6 mg Kieselsäure.
100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{6}{5} = 1,2 \text{ Theile Kieselsäure } (Si\,O_2).$$

Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde verwandt. Ursprünglich vorhandene Ferroverbindungen sind im Verlauf des Versuches in Ferrisalze übergegangen. Gewöhnlich braucht man daher für diese, übrigens durch Hinzufügen eines Körnchens Kaliumchlorat leicht zu bewerkstelligende Umwandlung bei dem nachstehenden Verfahren nicht besonders Sorge zu tragen.

Man erhitzt das Filtrat in einem Becherglase zum Sieden, fügt Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu und kocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Der entstandene Niederschlag enthält alles Eisen und alles Aluminium als Oxydhydrate. Derselbe wird auf einem Filter gesammelt, mit heissem destillirtem Wasser gewaschen, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen glühbeständigen Rückstand mehr hinterlässt, getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Man erfährt dadurch die Gesammtmenge des in dem Wasser vorhandenen Eisenoxydes ($Fe_2\,O_3$) und der Thonerde ($Al_2\,O_3$).

Beispiele.

1) 500 ccm Wasser Nr. I. gaben 3 mg Eisenoxyd und Thonerde.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{3}{5} = 0{,}6 \text{ Theile Eisenoxyd und Thonerde.}$$

2) 500 ccm Wasser Nr. II. gaben 1,5 mg Eisenoxyd und Thonerde.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{1{,}5}{5} = 0{,}3 \text{ Theile Eisenoxyd und Thonerde.}$$

3) 500 ccm Wasser Nr. IV. gaben 2 mg Eisenoxyd und Thonerde.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{2}{5} = 0{,}4 \text{ Theile Eisenoxyd und Thonerde.}$$

Bestimmung des Eisens.

Will man das Eisen in dem obigen Niederschlage bestimmen, so muss man eine grössere Quantität des zu prüfenden Wassers in Arbeit nehmen; die Bestimmung geschieht dann am besten in folgender Weise:

Man löst den geglühten Niederschlag in einem Gemische aus gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und destillirten Wassers auf, verdünnt die Lösung in einem Becherglase mit destillirtem Wasser, stellt ein Stückchen reines Zink hinein, um Eisenoxyd zu Eisenoxydul zu reduciren, giesst die völlig entfärbte Lösung schnell von unangegriffenem Zink ab und lässt dazu schliesslich eine auf Eisenammoniumsulfat- oder Oxalsäurelösung gestellte, verdünnte Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung fliessen. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Kaliumpermanganatlösung ergiebt sich direct die Menge des vorhandenen Eisens.

Bestimmung der Thonerde.

Man verrechnet das gefundene Eisen auf Eisenoxyd und zieht die Menge desselben von der gefundenen Gesammtmenge von Eisenoxyd und Thonerde ab; aus der Differenz ergiebt sich die Menge der vorhandenen Thonerde.

Es ist kaum nöthig, besonders darauf aufmerksam zu machen, dass man das Filtrat von dem obigen aus Eisenoxyd- und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlage dazu verwenden kann, um darin nach der Seite 85 gegebenen Anleitung Kalk und Magnesia zu bestimmen.

XII. Colorimetrische Bestimmung des Eisens.

Der Gehalt eines natürlichen Wassers an Eisen lässt sich am leichtesten auf colorimetrischem Wege bestimmen. Man führt zu dem Ende die in dem Wasser vorhandenen Eisenverbindungen zunächst sämmtlich in Ferrisalze über, indem man ein bestimmtes Volum des zu prüfenden Wassers nach dem Hinzufügen von wenig Salzsäure und von einigen Körnchen Kaliumchlorat erhitzt, bis der Geruch nach freiem Chlor völlig verschwunden ist. Das dabei verdampfte Wasser wird durch destillirtes Wasser ersetzt.

Vergleicht man nunmehr die Färbungen, welche durch gleiche Mengen einer Lösung von Kaliumferrocyanid oder von Rhodankalium in einem abgemessenen Volum der so vorbereiteten Wasserprobe und in gleichen Volumen verdünnter Ferrisalzlösungen von verschiedenem aber bekanntem Gehalt an Eisen hervorgerufen werden, so ergiebt sich aus einer dabei beobachteten Gleichfärbung der Wasserprobe und einer der Versuchsflüssigkeiten unmittelbar der Gehalt des geprüften Wassers an Eisen.

Der Eisengehalt der natürlichen Wässer ist häufig zu gering, um die directe Ausführung der soeben erwähnten colorimetrischen Probe zu gestatten. Um in allen Fällen zum Ziel zu gelangen, verfährt man daher zweckmässig wie folgt:

200 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm concentrirter, eisenfreier Salzsäure von 1,10 Vol.-Gew. in einer Glas- oder Porzellanschale auf etwa 50 ccm eingedampft. Man darf dann sicher sein, dass die vorhandenen Eisenverbindungen vollständig in Ferrichlorid umgewandelt sind und dass die Flüssigkeit nicht mehr überschüssiges freies Chlor enthält. Die concentrirte Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Je nach dem grösseren oder geringeren, durch Vorproben leicht zu ermittelnden Eisengehalt des betreffenden Wassers wird diese Lösung entweder direct oder ein aliquoter, mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnter Theil derselben zu der colorimetrischen Probe verwendet.

Wenn der Eisengehalt des zu prüfenden Wassers etwas erheblicher ist, empfiehlt es sich, das Eisen immer in einem aliquoten Theil der obigen 100 ccm colorimetrisch zu bestimmen, weil man in diesem Falle leicht Controlversuche anstellen kann.

Man führt die colorimetrische Bestimmung des Eisens aus, indem man unter sonst völlig gleichen Bedingungen die gleiche Intensität der auf Zusatz von Kaliumferrocyanid oder Rhodankalium eintretenden Färbungen entweder in gleichen Raumtheilen und gleich hohen Schichten einer titrirten Ferrisalzlösung und der vorbereiteten Wasserprobe, oder in verschiedenen Volumen und ungleich hohen Schichten beider Flüssigkeiten ermittelt.

a) Arbeiten mit gleichen Volumen.

Man bringt in einen von vier gleich weiten Cylindern aus farblosem Glase, welche von 100 ccm Wasser genau bis zu gleicher Höhe angefüllt werden und an diesen Stellen mit Marken versehen sind, die auf oben beschriebene Weise vorbereitete, 100 ccm einnehmende Wasserprobe, in den zweiten Cylinder 1 ccm, in den dritten 2 ccm und in den vierten 4 ccm einer Ferrisalzlösung, welche in 1 ccm 0,1 mg Eisen enthält (siehe Reagentien und titrirte Lösungen zur quantitativen Prüfung), versetzt die Cylinder 2, 3 und 4 mit je $1/2$ ccm concentrirter Salzsäure und füllt sie mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf. Man bringt alsdann in jeden der vier Cylinder 1 ccm einer Lösung von Kaliumferrocyanid, welche so verdünnt ist, dass die Färbung derselben die in den vier Cylindern eintretenden Farbreactionen nicht mehr beeinflussen kann. Man beobachtet die bei dem Umrühren mit einem Glasstabe in den vier Cylindern eintretenden Färbungen, indem man, den Cylinder mit der Wasserprobe neben einen der drei anderen Cylinder haltend, bei gleicher Beleuchtung von oben schräg durch die hohen Flüssigkeitsschichten auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Stimmt die Färbung in der Wasserprobe nicht mit der Färbung einer der drei anderen Lösungen überein, ist die Wasserprobe stärker als eine dieser Lösungen, aber schwächer als die Lösung von nächst höherem Eisengehalt gefärbt, so bereitet man sich unter Berücksichtigung dieses Thatbestandes mit Hülfe der oben erwähnten titrirten Ferrisalzlösung eine neue Vergleichsflüssigkeit und fährt damit fort, bis die Wasserprobe und eine Vergleichsflüssigkeit genau dieselbe Intensität der Färbung zeigen.

Verschiedene Grade der Färbung lassen sich bei dem obigen Verfahren nur dann scharf unterscheiden, wenn die Wasserprobe

mindestens 1 Milliontheil und nicht mehr als 5 Milliontheile Eisen, oder mit anderen Worten 0,1 bis 0,5 Theile Eisen in 100 000 Theilen Wasser in Form eines Ferrisalzes enthält. Aus diesem Grunde müssen bei dem colorimetrischen Verfahren eisenreichere Wasserproben mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt und eisenärmere Wasserproben so weit concentrirt werden, dass ihr Eisengehalt zwischen die soeben bezeichneten Grenzen fällt.

Bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens kann man an Stelle von Kaliumferrocyanid (gelbem Blutlaugensalz) auch Rhodankalium anwenden, welches Lösungen von Ferrisalzen bekanntlich roth färbt. Auch in diesem Falle sind verschiedene Grade der Färbung nur in stark verdünnten Ferrisalzlösungen leicht zu unterscheiden; die bezüglich des Eisengehaltes der Wasserproben dabei innezuhaltenden Grenzen fallen nahezu mit den oben erwähnten Grenzen zusammen.

Nach unseren Erfahrungen werden die verschiedenen Grade der Blaufärbung im Allgemeinen sicherer und schneller als die verschiedenen Grade der Rothfärbung unterschieden; wir empfehlen daher bei der Ausführung colorimetrischer Bestimmungen des Eisens in erster Linie Kaliumferrocyanid in Anwendung zu bringen.

Der dabei direct gefundene Werth wird mit einem etwaigen Verdünnungscoëfficienten multiplicirt und durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zum Versuch verwandt worden ist, dividirt; es ergeben sich daraus die in 100 000 Theilen des untersuchten Wassers enthaltenen Theile Eisen.

Durch Multiplication der gefundenen Theile Eisen mit 1,29 erfährt man die denselben entsprechenden Theile Eisenoxydul ($Fe\,O$), und durch Multiplication mit 1,43 die denselben entsprechenden Theile Eisenoxyd ($Fe_2\,O_3$).

Beispiele.

1) 300 ccm Wasser Nr. VII. nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm gebracht, gaben mit 1 ccm der Kaliumferrocyanidlösung genau dieselbe Färbung wie 100 ccm einer Vergleichsflüssigkeit, welche 0,47 mg Eisen enthielt.

In 100 000 Theilen des Wassers Nr. VII. befinden sich daher $\frac{0,47}{3} = 0,156$ Theile Eisen, entsprechend $0,156 \times 1,29 = 0,20$ Theilen Eisenoxydul ($Fe\,O$) oder $0,156 \times 1,43 = 0,22$ Theilen Eisenoxyd ($Fe_2\,O_3$).

2) 400 ccm Wasser Nr. VIII. wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und von 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft. Die concentrirte Flüssigkeit wurde auf 100 ccm aufgefüllt und ein Theil dieser Lösung einer Vorprüfung unterworfen, da man in dem Wasser etwas grössere Mengen von Eisen vermuthete. Es stellte sich dabei heraus, dass 10 ccm der vorbereiteten Wasserprobe von Kaliumferrocyanid stärker gefärbt wurden als 10 ccm einer Ferrisalzlösung, welche 5 Milliontheile Eisen enthielt. 50 ccm der vorbereiteten Wasserprobe wurden daher mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Mit 1 ccm Kaliumferrocyanidlösung gab diese Flüssigkeit genau dieselbe Färbung wie 100 ccm einer Vergleichsflüssigkeit, welche 0,37 mg Eisen enthielt.

Es befinden sich daher in 100 000 Theilen des Wassers Nr. VIII. $\frac{0{,}37 \times 2}{4} = 0{,}185$ Theile Eisen, entsprechend $0{,}185 \times 1{,}29 = 0{,}24$ Theilen Eisenoxydul (FeO), oder $0{,}185 \times 1{,}43 = 0{,}26$ Theilen Eisenoxyd (Fe_2O_3).

b) Arbeiten mit ungleichen Volumen.

Wenn man zwei stark verdünnte Ferrisalzlösungen, deren Eisengehalt verschieden ist, aber zwischen die oben bezeichneten Grenzen fällt, mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumferrocyanid versetzt und mit den gefärbten Flüssigkeiten zwei Glascylinder von genau gleicher Weite bis zu derselben Höhe anfüllt, so zeigen, wie nach den gegebenen Erläuterungen ohne Weiteres verständlich ist, die beiden gleich hohen Flüssigkeitssäulen eine verschiedene Intensität der Färbung. Giesst man alsdann von der stärker gefärbten Lösung aus, bis die beiden nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen, wenn man bei gleichartiger Beleuchtung durch dieselben auf ein untergelegtes weisses Stück Papier blickt, denselben Grad der Färbung zeigen, so sind in den beiden ungleichen Flüssigkeitsvolumen genau dieselben Mengen Eisen enthalten. Wenn man zu diesem Versuch zwei calibrirte Glascylinder benutzt, und der Eisengehalt der einen Ferrisalzlösung bekannt ist, so ergiebt sich daraus unmittelbar auch der Eisengehalt der zweiten Lösung.

Andere Substanzen, deren Lösungen durch bestimmte Reagentien charakteristisch gefärbt werden, verhalten sich ebenso wie Ferrisalzlösungen. O. Hehner[1]) hat zuerst vorgeschlagen, die

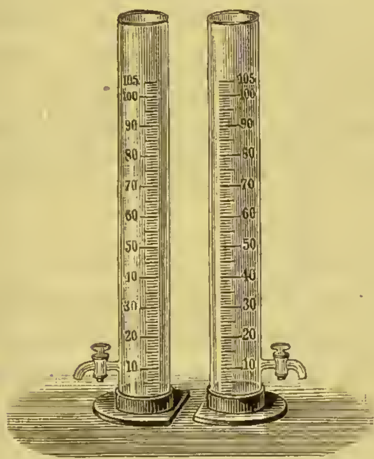
[1]) Chemical News XXIII (1876), 184.

colorimetrische Bestimmung derartiger Substanzen nach dem soeben erläuterten Princip auszuführen. Unerlässliche Bedingung dabei ist jedoch, dass die in Anwendung zu bringenden Reagentien in mehr oder weniger stark verdünnten Lösungen der colorimetrisch zu bestimmenden Verbindungen Farberscheinungen hervorrufen, welche sich ausschliesslich durch verschiedene Grade, nicht aber durch verschiedene Nüancen der Färbung von einander unterscheiden.

Die zu colorimetrischen Bestimmungen in ungleichen Flüssigkeitsvolumen erforderlichen beiden Glascylinder construirt man zweckmässig wie folgt:

Zwei regelmässige Glascylinder von genau gleichem Durchmesser werden bis zu 105 ccm calibrirt, und die Zahlen 10, 20 30 u. s. f., wie dies aus der beigedruckten Skizze ersichtlich ist, fortschreitend von unten nach oben aufgetragen. Auf den beiden Cylindern befinden sich zwei einander entsprechende Theilstriche, z. B. die Theilstriche 60 genau in gleichen Abständen von den Böden. Jeder der beiden Cylinder ist in geringer Entfernung von dem Boden mit einem Abflusshahn versehen. Die Cylinder passen in Fussgestelle aus vernickeltem Blech, die so eingerichtet sind, dass die Cylinder je nach Bedarf leicht herausgenommen, bezw. eingesetzt werden können.

Fig. 11.



Will man mit Hülfe dieser Cylinder das Eisen colorimetrisch bestimmen, so bringt man in den einen derselben, je nach dem durch Vorprüfung ermittelten grösseren oder geringeren Eisengehalt der vorbereiteten Wasserprobe, 1 bis 5 ccm der titrirten, oben erwähnten Ferrisalzlösung sowie $^1/_2$ ccm concentrirte Salzsäure und füllt mit destillirtem Wasser bis zu 100 ccm auf. Den zweiten Cylinder füllt man bis zum Theilstrich 100 mit der vorbereiteten Wasserprobe. Man lässt darauf in jeden der beiden Cylinder 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung fliessen, rührt um, nimmt die beiden Cylinder aus den Fussgestellen, ergreift sie mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand, sieht bei gleichartiger Belichtung durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf eine darunter befindliche weisse Fläche und lässt von der stärker gefärbten Lösung

ausfliessen, bis die nunmehr verschieden hohen Flüssigkeitssäulen genau gleich intensiv gefärbt erscheinen. Aus dem dabei zurückbleibenden Volum der titrirten Ferrisalzlösung ergiebt sich, wie schon bemerkt, der Eisengehalt des geprüften Wassers.

Beispiele.

1) 200 ccm Wasser Nr. VIII. wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Andererseits wurden 5 ccm der titrirten Ferrisalzlösung mit $^1/_2$ ccm Salzsäure versetzt und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die in beiden Lösungen auf Zusatz von je 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung eintretenden Färbungen wurden mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die beiden Flüssigkeitssäulen dieselbe Intensität der Färbung zeigten, nachdem man die Ferrisalzlösung von bekanntem Eisengehalt bis auf 75 ccm hatte ausfliessen lassen. In 101 ccm dieser Lösung sind 5 ccm der titrirten Ferrisalzlösung oder 0,5 mg Eisen enthalten. In 75 ccm befinden sich daher:

$$101 : 0{,}5 = 75 : x = 0{,}371 \text{ mg}$$

Eisen, welche mithin auch in der zum Versuch angewandten Wasserprobe vorhanden sind. Da diese durch Eindampfen von 200 ccm des ursprünglichen Wassers Nr. VIII. gewonnen worden ist, so enthalten 100 000 Theile dieses Wassers $\frac{0{,}371}{2} = 0{,}185$ Theile Eisen, entsprechend $0{,}185 \times 1{,}29 = 0{,}24$ Theile Eisenoxydul (FeO), oder $0{,}185 \times 1{,}43 = 0{,}26$ Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

Dieselben Werthe sind in diesem Wasser bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens unter Anwendung gleicher Flüssigkeitsvolume gefunden worden.

2) 500 ccm Wasser Nr. IX. wurden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und 1 ccm Salzsäure auf etwa 50 ccm verdampft, wonach man die eingedampfte Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnte. Andererseits wurden 3 ccm der titrirten Ferrisalzlösung mit $^1/_2$ ccm Salzsäure versetzt und mit destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt. Die in beiden Lösungen auf Zusatz von je 1 ccm der verdünnten Kaliumferrocyanidlösung eintretenden Färbungen wurden mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass die beiden Flüssigkeitssäulen denselben Grad der Färbung zeigten, nachdem man die Wasserprobe bis

auf 61 ccm hatte ausfliessen lassen. In den diesen 61 ccm der Wasserprobe entsprechenden 101 ccm der Vergleichsflüssigkeit sind 3 ccm der titrirten Ferrisalzlösung oder 0,3 mg Eisen enthalten. In der zum Versuch angewandten Wasserprobe befinden sich daher:

$$61 : 0,3 = 101 : x = 0,497 \text{ mg Eisen.}$$

Da die Wasserprobe durch Eindampfen von 500 ccm des ursprünglichen Wassers erhalten worden ist, so finden sich in 100 000 Theilen desselben $\frac{0,497}{5} = 0,099$ Theile Eisen, entsprechend $0,099 \times 1,29 = 0,127$ Theile Eisenoxydul (FeO), oder $0,099 \times 1,43 = 0,141$ Theile Eisenoxyd (Fe_2O_3).

XIII. Bestimmungen des Ammoniaks.

Das Ammoniak wird durch die Hydrate und Carbonate der Alkalimetalle, sowie auch durch die Hydrate der Erdalkalimetalle aus seinen in Wasser gelösten Verbindungen mit Säuren verdrängt und ist vor allen basischen Metallverbindungen durch seine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen ausgezeichnet. Man isolirt das in Freiheit gesetzte Ammoniak daher gewöhnlich durch Destillation und bestimmt es im Destillat entweder gewichtsanalytisch als Ammoniumplatinchlorid oder bequemer volumetrisch durch Titriren mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure.

Das Ammoniak gelangt in den meisten Fällen als Zersetzungsproduct stickstoffhaltiger organischer Substanzen in das Wasser und wird daraus durch Bodenfiltration leicht wieder entfernt. Ein irgendwie ungewöhnlich hoher Ammoniakgehalt eines natürlichen Wassers deutet daher auf eine recente Verunreinigung desselben mit organischen, stickstoffhaltigen, in Zersetzung begriffenen Stoffen hin.

Gewöhnlich enthalten selbst stark verunreinigte Wässer nur geringe Mengen von Ammoniak. Will man derartig verdünnte Lösungen dieses Körpers nach den oben angeführten Methoden untersuchen, so muss man aus grösseren Mengen derselben das Ammoniak isoliren, was durch eine rationell geleitete Destillation geschehen kann. Freies Ammoniak verflüchtigt sich dabei mit den zuerst übergehenden Wasserdämpfen, und wenn man sehr verdünnte, mit Hydraten der Alkali- oder Erdalkalimetalle versetzte Ammoniaksalzlösungen nur zur Hälfte oder zu zwei Dritteln abdestillirt, so darf man mit Sicherheit darauf rechnen, dass bereits alles

darin enthaltene Ammoniak in das Destillat übergegangen ist. Die aus den natürlichen Wässern so dargestellten Ammoniaklösungen sind für die directe Titrirung mit Säuren meist zu verdünnt; man muss sie, um die alkalimetrische Probe ausführen zu können, mit titrirter Schwefelsäure versetzen und danach weiter eindampfen. Soll das Ammoniak im Destillat gewichtsanalytisch bestimmt werden, so muss man das letztere nach dem Hinzufügen von Salzsäure und Platinchlorid auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampfen.

Ammoniak findet sich, wenn auch nur in geringer Menge, fast überall, namentlich in der Atmosphäre der chemischen Laboratorien; auch haften Spuren dieses Körpers hartnäckig an den Wandungen der Apparate und am Filtrirpapier. Es ist daher eine Verunreinigung der zu untersuchenden Lösungen mit additionellen Mengen von Ammoniak nur bei Anwendung der grössten Vorsicht zu vermeiden; sie wird um so wahrscheinlicher, um so bedeutender, je mehr Operationen man bei der quantitativen Prüfung auszuführen hat und je längere Zeit dieselben in Anspruch nehmen. Jede von aussen hinzukommende, wenn auch noch so geringe Menge Ammoniak fällt bei der Bestimmung minimaler Quantitäten dieser Verbindung sehr erheblich ins Gewicht; die oben erwähnten gewöhnlichen Methoden eignen sich daher nicht zur Bestimmung minimaler Mengen von Ammoniak in den natürlichen Wässern.

Wir besitzen in der von Nessler zuerst für diesen Zweck empfohlenen alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung ein sehr scharfes Reagens auf Ammoniak. Dasselbe färbt, wie schon bei der qualitativen Prüfung des Wassers erwähnt wurde, sehr verdünnte Lösungen von Ammoniak gelb bis rothgelb; stärkere Ammoniaklösungen geben damit einen rothen Niederschlag. Die gelbe oder rothgelbe Färbung rührt ebenfalls von einem in der Flüssigkeit unendlich fein vertheilten Niederschlage her, welcher sich sofort abscheidet, wenn in der Lösung gleichzeitig eine andere Fällung hervorgerufen wird.

Die Reaction des Quecksilberkaliumjodids auf Ammoniak ist zuerst von Miller [1]), später von Chapman [2]) zu einer vergleichend colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks verwandt worden; das Verfahren des letzteren haben Frankland [3]) und Armstrong und zuletzt noch Trommsdorff [4]) wesentlich verbessert.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1865, 459.

[2]) Ibid. 1868, 478.

[3]) Journal of the Chemic. Society. Ser. 2, vol. VI, 77.

[4]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1869, 357.

Hauptbedingung für das Gelingen einer jeden colorimetrischen Bestimmung ist, dass das hinzugefügte Reagens in der zu prüfenden Flüssigkeit nur eine Färbung, nicht aber eine Trübung oder gar eine Fällung hervorrufe. In der grossen Mehrzahl der natürlichen Wässer entsteht indessen auf Zusatz einer alkalischen Lösung ein Niederschlag von Calcium- bezw. Magnesiumcarbonat; aus diesem Grunde darf man das zu prüfende Wasser nicht direct mit Nessler's Reagens versetzen.

Miller isolirt das Ammoniak durch Destillation und bestimmt es im Destillat; bei der verbesserten Methode von Chapman dahingegen verwendet man zur Prüfung das ursprüngliche Wasser, aus welchem man zuvor die störend wirkenden Verbindungen (Erdalkalien und Magnesia) entfernt hat. Wir nennen dieses Verfahren nach Frankland und Armstrong, weil es erst durch die Bemühungen dieser Forscher ein allgemein anwendbares geworden ist.

Fleck[1]) hat eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Ammoniaks in Vorschlag gebracht, bei welcher er sich ebenfalls der Reaction des Quecksilberkaliumjodids auf Ammoniak bedient. Er stützt sich dabei auf seine eigenen und auf Nessler's Untersuchungen, wonach die bei dem Zusammentreffen der vorhin genannten Substanzen entstehende Verbindung die constante Zusammensetzung $NHg_2J + H_2O$ hat, bewirkt die vollständige Abscheidung derselben dadurch, dass er in der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzeitig einen zweiten Niederschlag erzeugt und bestimmt das Ammoniak durch Titriren des in dem gut ausgewaschenen Niederschlage vorhandenen Quecksilbers.

Die Methoden von Frankland und Armstrong, von Fleck und von Miller können sehr wohl bei Wasseruntersuchungen angewandt werden; wir wollen sie daher im Folgenden nach einander näher erläutern.

1. Methode von Frankland und Armstrong.

Bei diesem Verfahren schätzt man die Menge des Ammoniaks nach der mehr oder weniger intensiven Färbung, welche in der sehr verdünnten wässerigen Lösung dieser Substanz durch Nessler's Reagens erzeugt wird. Wie schon früher bemerkt wurde, dürfen Verbindungen, welche wie die in den natürlichen Wässern ge-

[1]) Journal f. prakt. Chemie II, 5, 263.

wöhnlich vorkommenden Salze des Calciums und Magnesiums mit der alkalischen Quecksilberkaliumjodidlösung einen Niederschlag geben, in der für die Bestimmung anzuwendenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein; aus diesem Grunde versetzt man das auf Ammoniak zu prüfende Wasser zuvor mit kleinen Mengen von Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung, wodurch die soeben genannten Salze zersetzt und die Erdalkalimetalle, wie das Magnesium als unlösliche Carbonate abgeschieden werden.

Die angewandten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrat müssen rein und namentlich frei von jeder Spur von Ammoniak sein.

Man ruft darauf die Farbenreaction in einer bestimmten Menge des von dem Niederschlage am besten durch Decantiren getrennten ammoniakhaltigen Wassers mit Hülfe von Nessler's Reagens hervor und stellt genau unter den nämlichen Bedingungen in der gleichen Quantität ammoniakfreien destillirten Wassers, welcher man zuvor eine genügende Menge einer Ammoniaksalzlösung von bestimmtem Gehalt zugesetzt hat, denselben Farbenton her. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Ammoniaksalzlösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an Ammoniak.

Ausserdem kann man nach dem bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens erläuterten Princip unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder das Ammoniak auch durch Arbeiten mit ungleichen Volumen colorimetrisch bestimmen, wie das aus dem weiter unten angeführten Beispiel 3) ersichtlich ist.

Die Nessler'sche Reaction ist ihrer ausserordentlichen Schärfe wegen zu der colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nur innerhalb bestimmter Grenzen zu verwenden. Einzelne Farbentöne sind dabei am besten erkennbar, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Lösung zwischen fünf Hundertmilliontheilen und einem Milliontheil schwankt. Durch einige Uebung kann man allerdings dahin gelangen, auch einen, zwei, drei etc. Hundertmilliontheile Ammoniak zu erkennen, die quantitative Bestimmung so kleiner Mengen ist jedoch stets problematisch. Enthält ein Wasser mehr als einen Milliontheil Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatze von Nessler's Reagens so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann. Quantitative Bestimmungen des Ammoniaks können daher nur dann direct nach der Methode von Frankland und Armstrong ausgeführt werden, wenn der Ammoniakgehalt der zu prüfenden Flüssigkeit die angegebenen Grenzen (0,005 mg bis

0,1 mg in 100 ccm) nach keiner Seite hin überschreitet; innerhalb dieser Grenzen erkennt man unschwer Farbenunterschiede, welche von einem Mehr- oder Mindergehalt von fünf Hundertmilliontheilen Ammoniak herrühren. Lösungen, welche mehr als einen Milliontheil Ammoniak (0,1 mg in 100 ccm) enthalten, müssen für die Zwecke des Versuches entsprechend verdünnt werden.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Man vermischt 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einem hohen, engen, mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) und 1 ccm Natriumhydratlösung (Aetznatronlösung), setzt den Stöpsel auf, schüttelt um und stellt das Ganze bei Seite, damit ein etwa gebildeter Niederschlag sich absetze. Eine anfangs voluminöse Fällung (Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat) wird nach einiger Zeit krystallinisch und bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden der Flüssigkeit; einzelne Flocken setzen sich aber auch an den verticalen Wandungen des Glascylinders ab. Um zu bewirken, dass auch diese zu Boden sinken, rüttelt man den Cylinder gelinde und überlässt die Flüssigkeit nochmals 30 bis 40 Minuten sich selbst. Die letztere ist danach meist so vollständig geklärt, dass man sie von dem Niederschlage durch Decantiren trennen kann. Ist die Filtration nicht zu umgehen, so wendet man dazu Filtrirpapier an, welches zuvor durch Auswaschen von etwa vorhandenem Ammoniak vollständig befreit worden ist.

Man bringt darauf 100 ccm des so vorbereiteten ammoniakhaltigen Wassers in einen hohen, engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, vermischt mit 1 ccm Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelrothgelb gefärbt, so ist ein weiterer Theil des von den Calcium- und Magnesiumsalzen etc. befreiten Wassers zur Anstellung eines definitiven Versuches mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser in einem bestimmten Verhältnisse (5, 10, 20, 25, 50 ccm zu 100 ccm) so weit zu verdünnen, dass 1 ccm Nessler'scher Lösung in 100 ccm des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe bis mittelgelbe Färbung hervorruft. Im anderen Falle operirt man mit der obigen Probe weiter.

Schon vorher hat man in vier farblosen Glascylindern von genau derselben Weite je 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser mit 0,2 bis 2 ccm einer Salmiaklösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,05 mg Ammoniak enthält, vermischt und darauf

1 ccm Quecksilberkaliumjodidlösung hinzugefügt. Die in den Cylindern befindlichen, verschieden gefärbten Flüssigkeiten dienen zum Vergleiche mit der durch Nessler's Reagens gefärbten Wasserprobe. Man erfährt dadurch zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt.

Die Färbungen vergleicht man einige Minuten nach eingetretener Reaction. Man stellt zu diesem Zwecke den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder neben einen der Vergleichscylinder und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier.

100 ccm Wasser müssen die bei den Versuchen gebrauchten Cylinder genau bis zu gleicher Höhe anfüllen; auch ist es nothwendig, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers möglichst dieselbe sei wie die der Vergleichsflüssigkeiten.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man stets 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser je nach dem Ausfall des ersten Versuches mit verschiedenen Mengen der Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und danach mit 1 ccm Nessler'scher Lösung vermischt, gelingt es, in einer der Vergleichsflüssigkeiten genau denselben Farbenton wie in der Wasserprobe herzustellen; der Ammoniakgehalt beider ist in diesem Falle der nämliche.

Die Salmiaklösung muss stets vor der Quecksilberkaliumjodidlösung zu dem destillirten Wasser gesetzt werden; auch darf man einer Ammoniaklösung, welche schon von letzterem Reagens enthält, nicht neue Mengen der Salmiaklösung hinzufügen, da sonst eine Trübung entsteht.

Die durch Quecksilberkaliumjodid in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugte Färbung verändert sich nicht wesentlich während mehrerer Stunden, wenn man die Cylinder mit Glasplatten gut verschlossen hält; man braucht daher die Reaction in dem zu prüfenden Wasser nur einmal und nicht stets von Neuem mit der in der Vergleichsflüssigkeit hervorzurufen; auch kann man die oben erwähnten vier verschieden gefärbten Lösungen zu mehreren schnell nach einander auszuführenden Bestimmungen benutzen.

Bei dem durch Beispiel 3) erläuterten Arbeiten mit ungleichen Volumen verfährt man unter Berücksichtigung der soeben angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau auf die bei der colorimetrischen Bestimmung des Eisens geschilderte Weise.

Beispiele.

1) 10 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. I., mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 100 ccm

verdünnt, zeigten nach dem Versetzen mit 1 ccm Nessler'scher Lösung genau denselben Farbenton wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser, welches man zuvor mit 0,9 ccm der obigen Salmiaklösung (1 ccm = 0,05 mg Ammoniak) vermischt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$0{,}9 \times 0{,}05 = 0{,}045 \times 10 = 0{,}45 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) 50 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. IV., mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, zeigten nach dem Versetzen mit 1 ccm Nessler'scher Lösung genau denselben Farbenton wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser, welches man vorher mit 2 ccm der obigen Salmiaklösung vermischt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2 \times 0{,}05 = 0{,}1 \times 2 = 0{,}2 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3) 50 ccm von den störend wirkenden Verbindungen befreites Wasser Nr. X. wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. In einem zweiten Hehner'schen Cylinder wurden 2 ccm der titrirten Salmiaklösung mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Bei dem Vergleich stellte es sich heraus, dass die Flüssigkeitssäulen in beiden Cylindern dieselbe Intensität der Färbung zeigten, als man die Salmiaklösung von bekanntem Ammoniakgehalt bis auf 57 ccm hatte ausfliessen lassen. In 101 ccm dieser Lösung sind 2 ccm der titrirten Salmiaklösung oder 2 × 0,05 = 0,1 mg Ammoniak enthalten. In 57 ccm befinden sich daher:

$$101 : 0{,}1 = 57 : x = 0{,}056 \text{ mg}$$

Ammoniak, welche mithin auch in 50 ccm des untersuchten Wassers vorhanden sind.

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$2 \times 0{,}056 = 0{,}11 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2. Methode von Fleck.

Nach diesem Verfahren werden die in dem zu prüfenden Wasser vorhandenen Ammoniaksalze durch alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung in Diquecksilberammoniumjodid ($NHg_2J + H_2O$) übergeführt. Die letztere Verbindung ist unlöslich und scheidet

sich schnell ab, wenn durch das hinzugefügte Reagens in dem Wasser gleichzeitig Erdalkalimetall- oder Magnesiumsalze gefällt werden. Damit dies stets geschehe, vermischt man das Wasser vorher mit einer kleinen Menge von Magnesiumsulfatlösung. Die in dem Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung wird mit Hülfe von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaurem Natrium, $Na_2 S_2 O_3$), welches im Handel besonders unter dem alten Namen „unterschwefligsaures Natron" bekannt ist, in Lösung gebracht und das gelöste Quecksilber durch Titriren mit Schwefelleberlösung bestimmt.

Durch letztere wird das Quecksilber aus den Lösungen seiner Salze als Schwefelquecksilber gefällt; die Endreaction erkennt man mittelst Bleipapiers (Papier mit Bleiacetatlösung getränkt und danach getrocknet), auf welches man von Zeit zu Zeit eine geringe Probe der Versuchsflüssigkeit tropft und welches an der Auffallstelle des Tropfens gebräunt wird, sobald dieser die kleinste Menge unzersetzter Schwefelleberlösung enthält.

Da Diquecksilberammoniumjodid auf je 4 Aequivalente Quecksilber 1 Aequivalent Stickstoff enthält, da also 4 Aequivalente oder 2 Atome Quecksilber 1 Molekül Ammoniak entsprechen, so ergiebt sich aus dem gefundenen Quecksilber leicht die Menge Ammoniak, welche in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe vorhanden ist.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Man versetzt etwa 100 ccm des zu prüfenden Wassers direct mit 1 ccm Nessler'scher Lösung und beobachtet die dadurch eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit tief roth gefärbt oder entsteht ein dunkelrother Niederschlag, so verwendet man 200 ccm; erscheint sie dagegen nur gelb oder gelbroth gefärbt oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung, so verwendet man 300 bis 800 ccm des zu prüfenden Wassers zu einer Bestimmung.

Man misst die eine oder andere Menge mit einer wohl gereinigten Pipette oder Maassflasche ab, bringt sie in einen hohen, am besten mit Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder und vermischt sie je nach ihrem kleineren oder grösseren Volum mit 0,5 bis 1 ccm der Magnesiumsulfatlösung (Bittersalzlösung 1 : 10). Für je 100 ccm Wasser fügt man ausserdem noch 2 ccm Nessler'scher Lösung hinzu, schüttelt gehörig um und lässt das Ganze bis zur vollendeten Klärung ruhig stehen. Bisweilen scheidet sich der entstandene flockige Niederschlag theilweise an den senkrechten Glaswandungen ab, ist jedoch durch schwaches Rütteln des Gefässes leicht davon zu trennen und setzt sich dann schnell und vollständig zu Boden.

Man hat stets solche Mengen des Wassers zur Prüfung zu verwenden, dass der Niederschlag eine deutlich rothe Farbe besitzt.

Man giesst oder hebt die klare Flüssigkeit vorsichtig von dem Niederschlage ab, so weit dies möglich ist, ohne Verluste zu erleiden, und trennt den Niederschlag von der noch übrig bleibenden Flüssigkeit durch Filtriren. Je länger man die Flüssigkeit in Ruhe lässt, desto fester setzt sich der Niederschlag zusammen, desto mehr Wasser kann man abgiessen und desto mehr Zeit spart man beim Filtriren. Das letztere muss in einer von Ammoniak und Schwefelwasserstoff freien Atmosphäre geschehen; auch hält man den Trichter, so lange dies angeht, mit einer Glasplatte bedeckt. Der Niederschlag wird mit kaltem ammoniakfreiem destillirtem Wasser gewaschen, bis die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Diese Operation geht schnell von statten, wenn man in eine Flasche filtrirt, aus welcher die Luft gleichzeitig mit Hülfe einer kleinen Wasserluftpumpe entfernt wird. Man versieht in diesem Falle den unteren inneren Theil des Trichters mit einem kleinen Platinconus und achtet besonders darauf, dass der obere Theil des befeuchteten Filters sich dicht an die Wandungen des Trichters anlege. Ist das Auswaschen beendigt, so entfernt man die Waschwässer aus der Flasche oder dem Becherglase, spült diese gut aus oder stellt ein neues wohl gereinigtes Gefäss unter den Trichter. Darauf übergiesst man dessen noch nassen Inhalt bis an den Rand des Filters mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaurem Natrium 1 : 8), welche die vorhandene Quecksilberverbindung auflöst und den rothen Niederschlag daher nach wenigen Minuten entfärbt. Die Lösung fliesst filtrirt in das untergestellte Gefäss ab, während die mitgefällten Erdalkalimetallcarbonate, wie auch das Magnesiumhydrat als weisse Masse auf dem Filter zurückbleiben. Man wäscht, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen ist, zuerst mit einer neuen Menge von Natriumthiosulfatlösung, später mit destillirtem Wasser aus und fährt damit fort, bis das Volum des Filtrats etwa 100 ccm, höchstens 150 ccm beträgt. Um die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers zu bestimmen, lässt man aus einer Bürette titrirte Schwefelleberlösung hinzufliessen, deren Titer so gestellt ist, dass 100 ccm zur Fällung von 0,5 bis 0,6 g Quecksilber genügen. Der dadurch zuerst erzeugte Niederschlag ist flockig, die Flüssigkeit gelblich getrübt. In dem Maasse, als die Zersetzung der gelösten Quecksilberverbindung sich ihrem Ende nähert, nimmt der Niederschlag eine mehr schwarze Farbe an und wird körniger, zumal

bei recht fleissigem Umrühren mit einem Glasstabe; die Flüssigkeit klärt sich immer mehr und wird zuletzt durchsichtig und farblos. Sobald diese Erscheinungen die nahezu beendigte Reaction anzeigen, unterbricht man das Zusetzen der Schwefelleberlösung, rührt tüchtig um, lässt kurze Zeit absetzen und bringt einen Tropfen der über dem Niederschlage befindlichen, möglichst geklärten Flüssigkeit auf Bleipapier. Bleibt die Farbe des letzteren vollständig unverändert, so lässt man vorsichtig weitere Mengen der Schwefelleberlösung hinzufliessen, indem man die eben erwähnte Probe nach dem Zusatz weniger Tropfen stets wiederholt, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen wenig bräunlich geränderten Ring erzeugt. In dem Inneren desselben liegen gewöhnlich schwarze Körnchen von Schwefelquecksilber. Dieselben können nicht wohl zu einer Täuschung Veranlassung geben, da sie auf der Papierfaser liegen, während bei der obigen Reaction die Papierfaser selbst an der Aussenseite des Ringes gefärbt ist. Die Anwendung einer Lupe erleichtert die Beobachtung der Erscheinung wesentlich. Sollte sofort eine starke Färbung des Ringes eintreten, so ist der Ueberschuss an Schwefelleber zu gross. Die Flüssigkeit ist alsdann nicht farblos, sondern gelblich gefärbt. Man kann in diesem Falle mit der Quecksilberchloridlösung (Sublimatlösung), auf welche man die Schwefelleberlösung gestellt hat, zurücktitriren; indess lässt einige Uebung und die genaue Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln das Eintreten der Endreaction nicht übersehen.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Schwefelleberlösung berechnet man zunächst die in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen Milligramme Quecksilber; multiplicirt man dieselben mit 0,0425 und dividirt man das Product durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zum Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Ammoniak.

Beispiele.

100 ccm der zu den folgenden Versuchen angewandten Schwefelleberlösung zeigten 677,7 mg Quecksilber an.

1 ccm entsprach also 6,777 mg Quecksilber und 6,777 × 0,0425 mg Ammoniak.

1) 200 ccm Wasser Nr. I. wurden mit 0,5 ccm Magnesiumsulfatlösung und 4 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Die in dem entstandenen Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung brachte man mit Hülfe von Natriumthiosulfat in Lösung; das

Filtrat gebrauchte 3,4 ccm der obigen Schwefelleberlösung zur schwachen Bräunung des Bleipapiers.

3,4 × 6,777 = 23,042 × 0,0425 = 0,979 mg Ammoniak.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,979}{2} = 0,489 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) 400 ccm Wasser Nr. IV. wurden mit 1 ccm Magnesiumsulfatlösung und 8 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Die in dem entstandenen Niederschlage enthaltene Quecksilberverbindung brachte man mit Hülfe von Natriumthiosulfat in Lösung; das Filtrat gebrauchte 2,6 ccm der obigen Schwefelleberlösung zur schwachen Bräunung des Bleipapiers.

2,6 × 6,777 = 17,62 × 0,0425 = 0,748 mg Ammoniak.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0,748}{4} = 0,187 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3. Methode von Miller.

Nach derselben wird das Ammoniak durch Destillation des mit Natriumcarbonat (Soda) versetzten Wassers isolirt und im Destillat auf vergleichend colorimetrischem Wege bestimmt.

Die zweckmässige Ausführung eines Versuches geschieht in folgender Weise:

Man bringt etwa 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, setzt 1 ccm Nessler'scher Lösung hinzu und beobachtet die dadurch eintretende Reaction. Erscheint die Flüssigkeit erst nach 5 bis 6 Minuten schwach gelb gefärbt oder entsteht eine nur wenig gefärbte Fällung oder Trübung, so verwendet man 500 ccm Wasser direct zu einer Bestimmung; tritt dagegen sofort eine deutlich gelbe oder gar rothgelbe Färbung ein oder besitzt ein etwa entstandener Niederschlag eine deutlich rothe Farbe, so misst man nur 200 bis 50 ccm des zu prüfenden Wassers ab, um dieselben danach mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf 400 bis 500 ccm aufzufüllen.

Das verdünnte oder unverdünnte ammoniakhaltige Wasser bringt man in eine wohlgereinigte, tubulirte Retorte, deren Tubus

mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist. Das Wasser muss dieselbe zu mindestens zwei Dritttheilen anfüllen. Der Hals der Retorte ist ausgezogen und an dieser Stelle in stumpfem Winkel nach unten gebogen. Der verengte Theil des Halses wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden. Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung (Sodalösung) hinzu und destillirt so schnell als möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, bewegt man die Flamme im Anfang hin und her und entfernt von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche. Das Destillat wird in drei engen Cylindern von farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe (16 bis 18 cm) angefüllt werden und welche an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der erste Cylinder bis zur Marke vollgelaufen ist, vertauscht man ihn mit dem zweiten und stellt ihn, mit einer Glasplatte wohlbedeckt, vorläufig bei Seite. Ebenso verfährt man mit dem zweiten Cylinder und füllt schliesslich auch den dritten Cylinder. Der gesammte Ammoniakgehalt des geprüften Wassers ist gewöhnlich in den zuerst übergegangenen 200 ccm des Destillats enthalten, nur sehr selten findet man auch in den dritten 100 ccm noch Spuren dieses Körpers. Man versetzt jeden der drei Cylinder mit 1 ccm Nessler'scher Lösung, schüttelt um und stellt die dadurch eintretenden Färbungen in drei anderen, mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe gefüllten Cylindern her, indem man zu jedem derselben genau in der Weise, wie dies bei der Methode von Frankland und Armstrong beschrieben ist, eine Salmiaklösung von bestimmtem Gehalt und sodann 1 ccm Nessler'scher Lösung fügt. Bei dem Vergleiche ist darauf zu achten, dass die Vergleichsflüssigkeiten und die zu untersuchenden Destillate dieselbe Temperatur haben. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der titrirten Salmiaklösung ergeben sich die in der geprüften Wasserprobe enthaltenen Milligramme Ammoniak. Dividirt man dieselben durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zu dem Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die in 100 000 Thln. Wasser vorkommenden Theile Ammoniak.

Wenn ein Wasser sehr viel Ammoniak enthält, kann, selbst wenn man nur 50 ccm desselben zu der Bestimmung anwendet,

der Fall eintreten, dass der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats für die directe colorimetrische Bestimmung zu bedeutend ist. Man misst in diesem Falle einen Theil, 50 oder 20 ccm, der in dem ersten Cylinder befindlichen Flüssigkeit ab, bringt ihn in einen anderen Cylinder, füllt mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser bis zur Marke auf und führt die colorimetrische Probe in der verdünnten Ammoniaklösung aus. Schon früher wurde erwähnt, dass häufig Spuren von Ammoniak den Glasgefässen anhaften; man hat daher bei der Methode von Miller auf die Reinheit der anzuwendenden Gefässe besonders Acht zu geben. Es empfiehlt sich, die Destillation einmal mit völlig ammoniakfreiem Wasser auszuführen, damit man die Ueberzeugung gewinne, dass bei der Bestimmung nicht additionelle Mengen von Ammoniak von aussen hinzukommen.

Es bedarf kaum der besonderen Erwähnung, dass man unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder auch bei der Methode von Miller das Ammoniak in ungleichen Raumtheilen colorimetrisch bestimmen kann. Wir theilen behufs weiterer Erläuterung dieses Weges das sub 4 verzeichnete Beispiel mit.

Beispiele.

1) In 100 ccm Wasser Nr. I. verursachte 1 ccm Nessler'scher Lösung eine stark roth gefärbte Trübung.

50 ccm des Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu etwa 500 ccm verdünnt und nach dem Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Cylindern aufgefangen.

50 ccm, aus dem ersten Cylinder entnommen und mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben nach dem Zusatz von 1 ccm Nessler'scher Lösung dieselbe Färbung wie unter gleichen Bedingungen 100 ccm destillirtes Wasser, welche man zuvor mit 1,8 ccm der titrirten Salmiaklösung (1 ccm = 0,05 mg Ammoniak) versetzt hatte. Der Ammoniakgehalt der zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats entsprach daher dem von 3,6 ccm der obigen Salmiaklösung.

Die nach dem Zusatz der Nessler'schen Lösung in der Flüssigkeit des zweiten Cylinders eintretende Färbung entsprach der unter gleichen Bedingungen durch 0,8 ccm der Salmiaklösung in 100 ccm destillirtem Wasser erzeugten Färbung.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder enthielt nicht mehr bestimmbare Spuren von Ammoniak.

In 50 ccm Wasser Nr. I. sind daher enthalten:

$$3{,}6 + 0{,}8 = 4{,}4 \times 0{,}05 = 0{,}22 \text{ mg Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}22}{0{,}5} = 0{,}44 \text{ Theile Ammoniak.}$$

2) In 100 ccm Wasser Nr. II. verursachte 1 ccm Nessler'sche Lösung eine kaum wahrnehmbare Reaction (Spuren von Ammoniak).

500 ccm des Wassers wurden daher unter Zusatz von 3 ccm Sodalösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Cylindern aufgefangen; zu jedem derselben fügte man später 1 ccm Nessler'sche Lösung.

Die Färbung der Flüssigkeit im ersten Cylinder war dieselbe wie die unter gleichen Bedingungen durch 0,4 ccm der obigen Salmiaklösung in 100 ccm destillirtem Wasser erzeugte.

Die in dem zweiten und dritten Cylinder befindlichen Flüssigkeiten gaben keine Reaction mehr.

500 ccm Wasser Nr. II. enthalten:

$$0{,}4 \times 0{,}05 = 0{,}02 \text{ mg Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}02}{5} = 0{,}004 \text{ Theile Ammoniak.}$$

3) In 100 ccm Wasser Nr. IV. erzeugte 1 ccm Nessler'sche Lösung eine sehr deutlich rothe Färbung.

50 ccm des Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser bis zu etwa 500 ccm verdünnt und unter Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Cylindern aufgefangen; zu jedem derselben fügte man später 1 ccm Nessler'sche Lösung.

Die Färbung der Flüssigkeit im ersten Cylinder glich der von 1,6 ccm der obigen Salmiaklösung unter gleichen Bedingungen in 100 ccm destillirtem Wasser erzeugten.

Die Färbung der Flüssigkeit im zweiten Cylinder war dieselbe wie die von 0,2 ccm der obigen Salmiaklösung hervorgebrachte.

In den zuletzt übergegangenen 100 ccm des Destillats trat keine Reaction ein.

50 ccm Wasser Nr. IV. enthalten:

$$1{,}6 + 0{,}2 = 1{,}8 \times 0{,}05 = 0{,}09 \text{ mg Ammoniak.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{0{,}09}{0{,}5} = 0{,}18 \text{ Theile Ammoniak.}$$

4) In 100 ccm Wasser Nr. XI. wurde durch 1 ccm Nessler'scher Lösung eine intensive rothe Trübung hervorgerufen.

50 ccm des betreffenden Wassers wurden daher mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt und nach Zusatz von 3 ccm Natriumcarbonatlösung destillirt. Das Destillat wurde zu je 100 ccm in drei Hehner'schen Cylindern aufgefangen.

20 ccm aus dem ersten Cylinder wurden in einem vierten Hehner'schen Cylinder mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt und mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt. Als Vergleichsflüssigkeit diente eine Lösung, welche man durch Verdünnen von 2 ccm der titrirten Salmiaklösung ($2 \times 0{,}05 = 0{,}1$ mg Ammoniak enthaltend) auf 100 ccm hergestellt und ebenfalls mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt hatte. Es trat Gleichheit der Farbenintensität ein, als man die Flüssigkeit, welche das Destillat von dem zu untersuchenden Wasser enthielt, von 101 bis auf 87 ccm abgelassen hatte. In diesen 87 ccm sind 0,1 mg Ammoniak und daher in 101 ccm

$$87 : 0{,}1 = 101 : x = 0{,}116 \text{ mg Ammoniak}$$

enthalten.

Da der Prüfung nur 20 ccm unterworfen worden sind, befinden sich in den zuerst überdestillirten 100 ccm

$$5 \times 0{,}116 = 0{,}58 \text{ mg Ammoniak.}$$

Die zu zweit übergegangenen 100 ccm wurden mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt und mit 100 ccm einer Lösung verglichen, welche 1 ccm titrirter Salmiaklösung, also 0,05 mg Ammoniak und 1 ccm Nessler'sches Reagens enthielt. Es trat Gleichheit der Farbenintensität ein, als man die letztere Flüssigkeit bis auf 87 ccm abgelassen hatte. In den zu zweit übergegangenen 100 ccm des Destillats sind also:

$$100 : 0{,}05 = 87 : x = 0{,}044 \text{ mg Ammoniak}$$

enthalten.

Die Flüssigkeit im dritten Cylinder erwies sich ammoniakfrei.

In den zum Versuch angewandten 50 ccm des Wassers Nr. XI. sind also:

$$0{,}58 + 0{,}044 = 0{,}624 \text{ mg Ammoniak}$$

vorhanden.

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

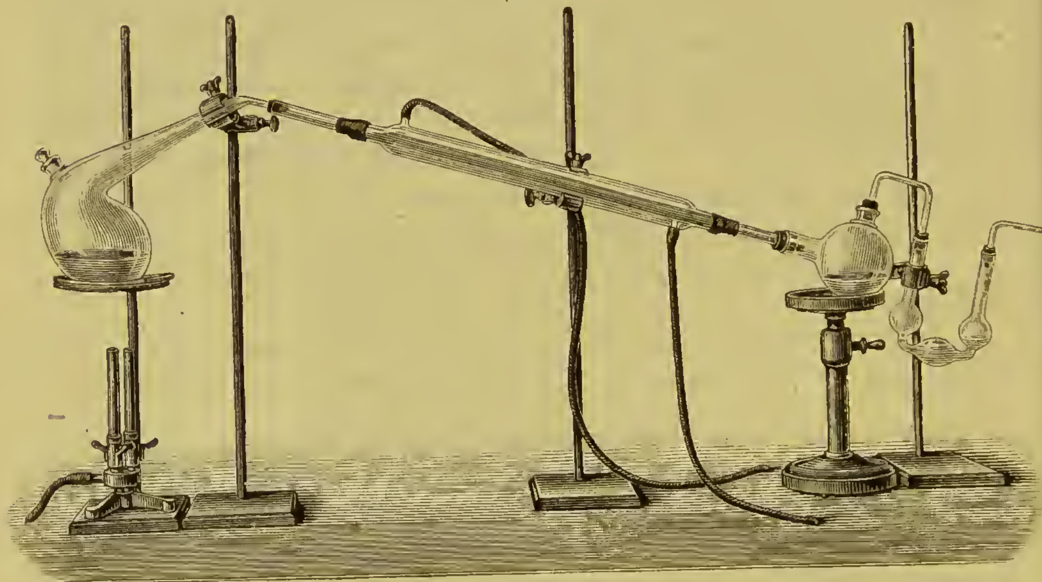
$$2 \times 0{,}624 = 1{,}25 \text{ Theile Ammoniak.}$$

4. Bestimmung des durch Destillation isolirten Ammoniaks als Platinsalmiak bezw. durch Wägen des aus dem Platinsalmiak durch Glühen erhaltenen Platins.

Diese Methode ist nur auf stark ammoniakhaltige Wässer, bezw. ammoniakreiche Abwässer anwendbar.

Man stellt den Versuch mit 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Wassers an, aus denen man das Ammoniak in der bei der Methode von Miller beschriebenen Weise durch Destillation isolirt. Um die Bildung von Ammoniak aus vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen möglichst zu vermeiden, benutzt man zur Zersetzung der in den Abwässern vorhandenen

Fig. 12.



Ammoniaksalze nicht starke Basen, sondern im Wasser aufgeschlemmte Magnesia, welche das Ammoniak ebenfalls allmählich aus seinen Verbindungen verdrängt. Die Magnesiaemulsion ist für sich vor dem Versuch mindestens 20 Minuten lang zu kochen, um etwa vorhandene Spuren von Ammoniak daraus völlig zu entfernen. Die Destillation wird in einem Apparat ausgeführt, dessen Anordnung aus der Fig. 12 ersichtlich ist.

In die kugelförmige Vorlage bringt man etwas reine Salzsäure und in den Bug des U-förmigen, an mehreren Stellen zu Kugeln ausgeblasenen Absorptionsrohres ammoniakfreies destillirtes Wasser. Im Uebrigen führt man die Destillation genau wie bei der Methode von Miller aus.

Nach Beendigung der Destillation entleert man den Inhalt der kugelförmigen Vorlage und des U-förmigen Absorptionsrohres in eine Porzellanschale, spült mit destillirtem Wasser nach, versetzt mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft auf dem Wasserbade nahezu, aber nicht völlig zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 bis 90 Volumprocenten, dem man zweckmässig ein Fünftel seines Volums an Aether hinzugesetzt hat, bringt den sich dabei ausscheidenden Platinsalmiak auf ein bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknetes Filter, wäscht mit Alkohol bezw. Alkoholäther aus, bis das Filtrat farblos abläuft und beim Verdampfen nicht mehr einen glühbeständigen Rückstand hinterlässt, und trocknet den auf dem Filter zurückbleibenden Platinsalmiak bei 100° bis zu constantem Gewicht. Durch Multiplication des so festgestellten Gewichtes mit 0,077 ergiebt sich die dem erhaltenen Platinsalmiak $(H_4N)_2PtCl_6$ entsprechende Menge Ammoniak (H_3N).

Dividirt man die so festgestellten Milligramme Ammoniak durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 ccm Wasser“, so erhält man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Ammoniak.

B e i s p i e l.

500 ccm Abwasser Nr. XII. lieferten bei der obigen Behandlung 0,198 g Platinsalmiak, entsprechend

$$198 \times 0{,}077 = 15{,}24 \text{ mg Ammoniak.}$$

100 000 Theile des obigen Abwassers enthalten also:

$$\frac{15{,}24}{5} = 3{,}05 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Man kann den Platinsalmiak statt auf einem gewogenen, auch auf einem gewöhnlichen Filter sammeln und das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Platin wägen. In diesem Falle wickelt man das im Dampfbade getrocknete, den Platinsalmiak enthaltende Filter zusammen, bringt es in einen Porzellantiegel, erhitzt zunächst bei aufgelegtem Tiegeldeckel einige Zeit mässig und später bei geöffnetem Deckel und schiefgelegtem Tiegel stärker, bis die Filterkohle vollständig verbrannt ist.

Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Durch Multiplication des dabei erhaltenen Platins mit 0,175 ergiebt sich die demselben entsprechende Menge Ammoniak, aus welcher in eben erläuterter Weise die in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Ammoniak berechnet werden.

Beispiel.

500 ccm Abwasser Nr. XII. lieferten bei der obigen Behandlung 0,0865 g Platin, entsprechend

$$86{,}5 \times 0{,}175 = 15{,}13 \text{ mg Ammoniak.}$$

100 000 Theile Abwasser Nr. XII. enthalten daher:

$$\frac{15{,}13}{5} = 3{,}03 \text{ Theile Ammoniak.}$$

5. Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation und Auffangen des übergegangenen Ammoniaks in titrirter Säure.

Diese Methode kommt ebenfalls nur bei der Ammoniakbestimmung in stark ammoniakhaltigen Wässern, bezw. Abwässern, in Frage. Man isolirt das Ammoniak durch Destillation auf gleiche Weise und in demselben Apparat wie bei dem vorstehenden Verfahren. Die Vorlage beschickt man mit einem abgemessenen Volum $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler titrirter Säure. Man kann als solche die bei der Wasseranalyse mehrfach benutzte $^1/_{10}$ normale Oxalsäurelösung verwenden. Man bringt in die Vorlage gleichzeitig als Indicator eine kleine Menge empfindlicher Lackmustinctur und sorgt für das Vorhandensein von so viel titrirter Säure, dass nach beendigter Destillation die mit Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit noch deutlich roth gefärbt erscheint.

Man giesst die Flüssigkeit aus der Vorlage und dem U-förmigen, mit etwas reinem Wasser beschickten Absorptionsrohr in ein Becherglas, spült mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser nach und lässt unter Umrühren mit einem Glasstabe aus einer Bürette $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{20}$ normale Kalilauge so lange hinzutropfen, bis ein Tropfen der titrirten Kalilauge die mit Lackmustinctur versetzte Flüssigkeit soeben blau färbt. Zuweilen beobachtet man, dass der blaue Farbenton der Lösung nach kurzer Zeit wieder in Violett übergeht; man liest ab, sobald die Flüssigkeit in ihrer ganzen Masse zum ersten Male eine bläuliche Farbe zeigt. Zieht man das dabei verbrauchte Volum titrirter Kalilauge von dem zum Versuch verwandten Volum titrirter Säure ab, so erhält man in der Differenz das durch das überdestillirte Ammoniak neutralisirte Volum titrirter Säure. Bei dem Arbeiten mit $^1/_{10}$ normalen Lösungen multiplicirt man die in Cubikcentimetern ausgedrückte Differenz mit 1,7, um die dieser Differenz entsprechenden Milligramme Ammoniak zu erfahren. Bei dem Arbeiten mit $^1/_{20}$ nor-

malen Losungen ergeben sich die correspondirenden Milligramme Ammoniak durch Multiplication mit 0,85. Dividirt man die so festgestellten Milligramme Ammoniak durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zum Versuche angewandt worden ist, so erhält man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Ammoniak.

Manche Analytiker ziehen vor, das überdestillirte Ammoniak in reinem Wasser aufzufangen, das Destillat mit Lackmustinctur zu versetzen und mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure bis zum Umschlagen des Farbentons in Violett, bezw. bis zum Verschwinden der Einfallstelle zu titriren. Die dabei verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ normaler Säure ergeben durch Multiplication mit 1,7 oder 0,85 direct die vorhandenen Milligramme Ammoniak.

Da es sich selbst bei der Untersuchung von Abwässern gewöhnlich um die Bestimmung von nur geringen Mengen von Ammoniak handelt, so sind auch im letzteren Falle Verluste in der Regel nicht zu befürchten; zum scharfen Erkennen der Endreaction ist jedoch grössere Uebung als unter den zuerst angegebenen Bedingungen erforderlich.

Beispiel.

400 ccm Abwasser Nr. XIII. wurden auf die angegebene Weise der Destillation unterworfen. Die Vorlage wurde mit 20 ccm $^1/_{10}$ normaler Oxalsäurelösung und etwas Lackmustinctur beschickt. Zur genauen Neutralisation waren 9,7 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge erforderlich. In das Destillat sind mithin

$$20 - 9,7 = 10,3 \times 1,7 = 17,51 \text{ mg}$$

Ammoniak übergegangen.

100 000 Theile Abwasser Nr. XIII. enthalten daher:

$$\frac{17,51}{4} = 4,38 \text{ Theile Ammoniak.}$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen des Ammoniaks.

Von den verschiedenen Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks eignen sich die Methoden von Frankland und Armstrong, sowie von Miller vortrefflich zur genauen Feststellung sehr geringer Ammoniakmengen.

Will man diese Methoden auf etwas concentrirtere Ammoniaklösungen anwenden, so hat man dieselben vor Ausführung der colorimetrischen Proben sehr stark zu verdünnen. Jeder geringe Beobachtungsfehler wird in einem solchen Falle durch die erforderliche Multiplication des directen Versuchsergebnisses erheblich

vergrössert, wodurch das endgültige Resultat an Zuverlässigkeit verliert. Bei der Untersuchung der natürlichen Wässer handelt es sich aber gewöhnlich um so verdünnte Ammoniaksalzlösungen, dass sich aus der soeben erwähnten Fehlerquelle nicht wesentliche Unrichtigkeiten ergeben.

Die Methode von Fleck giebt gute Resultate, wenn nicht allzu verdünnte Ammoniaklösungen, Wässer, welche mindestens ein Milliontheil Ammoniak enthalten, zu untersuchen sind. Viele Analytiker ziehen indessen vor, aus ammoniakreicheren Wässern (Abwässern) das Ammoniak durch Destillation zu isoliren und im Destillat entweder als Platinsalmiak oder mit Hülfe titrirter Säure zu bestimmen. Wir haben aus diesem Grunde auch die zuletzt erwähnten beiden Methoden beschrieben, obschon dieselben bei der Wasseranalyse nur ausnahmsweise in Frage kommen. Diese Verfahren geben, einen etwas grösseren Ammoniakgehalt der zu untersuchenden Wässer und eine genaue Beobachtung der vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln vorausgesetzt, durchaus zuverlässige Resultate. Die Bestimmung als Platinsalmiak ist im Allgemeinen vorzuziehen, da Ammoniak sich alkalimetrisch nicht ganz so scharf wie Kali- oder Natronlauge bestimmen lässt. Aus den mitgetheilten Beispielen ist ersichtlich, bis zu welchem Grade der Ammoniakgehalt eines Abwassers gestiegen sein muss, damit die eine oder andere Methode bei der Ammoniakbestimmung mit Vortheil in Anwendung gebracht werden kann.

Es kann gegen die allgemeine Anwendbarkeit der auf der Quecksilberkaliumjodidammoniakreaction beruhenden Methoden der Einwand erhoben werden, dass bei der Einwirkung von Nessler's Reagens auf organische Abkömmlinge des Ammoniaks — Substanzen, welche in einem verunreinigten Wasser immerhin vorkommen können — vielleicht ähnliche Erscheinungen, wie die früher für Ammoniak beschriebenen, eintreten werden.

Die bisher angestellten einschlägigen Versuche führen jedoch zu dem Schlusse, dass nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die oben charakterisirte Reaction giebt. Ausser Ammoniak werden allerdings auch die mono- und trisubstituirten Ammoniake der Fettreihe durch alkalisches Quecksilberkaliumjodid gefällt, beide jedoch mit viel hellerer, letztere mit fast weisser Farbe; die disubstituirten und sehr hoch constituirten Ammoniake der Fettreihe, die Amine der aromatischen Reihe, Strychnin, Morphin, Chinin, reiner Harnstoff, frische Eiweisslösung u. s. f. geben dagegen in verdünnten Lösungen mit Nessler's Reagens weder einen Niederschlag, noch veranlassen sie irgend eine charakteristische Farbenreaction.

Ebenso wenig sind stickstofffreie, organische oder anorganische Körper bekannt, welche in ähnlicher Weise wie Ammoniak auf Quecksilberkaliumjodid einwirken.

Sollten bei Anwendung der Methode von Fleck wirklich geringe Antheile von organischen Basen mitgefällt werden, so ist das praktisch ohne Belang, da diese Basen in gleichem Sinne wie das Ammoniak darauf hindeuten, dass das betreffende Wasser mit faulender organischer Materie in Berührung gewesen ist.

Schürmann[1]) hat gegen die oben beschriebenen colorimetrischen Methoden geltend gemacht, dass die bei dem Zusammentreffen von Ammoniak und Nessler'scher Lösung eintretende Farbreaction durch gewisse Salze, wie Kaliumcyanid, Natriumthiosulfat, weniger leicht durch Kaliumjodid, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Ammoniumoxalat und Salmiak, entweder beeinträchtigt oder ganz verhindert werde.

Nur einige dieser Salze (Natriumchlorid, Kaliumchlorid) finden sich unter Umständen in natürlichen Wässern und dann in so geringer Menge, dass ihr Einfluss auf die obige Reaction vernachlässigt werden darf. Die von Schürmann gegen die betreffenden Methoden vorgebrachten Gründe treffen daher bei Wasseruntersuchungen nicht zu.

Wichtiger ist eine Beobachtung von Nessler[2]). Derselbe constatirt, dass zwei Flüssigkeiten von gleichem Ammoniakgehalt durch dieselbe Menge des Reagens verschieden intensiv gefärbt werden, wenn sie ungleiche Temperaturen haben und verschiedene Mengen freien Alkalis enthalten.

Der erste Punkt verdient volle Beachtung, wir haben auf denselben an verschiedenen Stellen bereits aufmerksam gemacht. Die Anwendung der colorimetrischen Methoden wird dadurch allerdings nicht gehindert, da es durch Einstellen der Gefässe in warmes oder kaltes Wasser leicht gelingt, die zu vergleichenden Flüssigkeiten vor Ausführung der Bestimmung auf eine gleiche Temperatur zu bringen.

Der Einfluss des freien Alkalis macht es fraglich, ob die Methode von Frankland und Armstrong, bei welcher das zu prüfende Wasser mit einer additionellen Menge von Natriumhydrat versetzt wird, absolut genaue Resultate liefert. Wir haben für die colorimetrischen Ammoniakproben die nach Hadow's Vorschrift bereitete stark alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung empfohlen

---

1) Journal f. pr. Chemie. Neue Folge, V, 374.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1868, 415.

(Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen); bedient man sich derselben, so kann man zu einer von zwei Ammoniaklösungen von bestimmtem und gleichem Gehalt ohne Gefahr noch mehr freies Alkali setzen, als dies bei der Methode von Frankland und Armstrong geschieht, ohne dass bei dem Hervorrufen der Farbreaction verschiedene Färbungen der beiden Lösungen resultiren.

Garside[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass in sehr verdünnten Lösungen von Schwefelwasserstoff durch Nessler'sches Reagens eine ähnliche Färbung wie in stark verdünnten Ammoniaklösungen hervorgerufen werde. Beide Reactionen sind nicht mit einander zu verwechseln, da die durch Ammoniak veranlasste Farbreaction bei dem Ansäuern verschwindet, die von Schwefelwasserstoff herrührende aber nicht. Sollte ein Wasser gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten, so muss daraus das Ammoniak für die Zwecke der quantitativen Bestimmung durch Destillation isolirt werden, nachdem man das betreffende Wasser behufs Bindung des Schwefelwasserstoffs mit der Lösung eines schweren Metallsalzes, zweckmässig Bleiacetatlösung, und dann erst mit dem Agens (Natriumcarbonat, Alkalimetallhydrat, Magnesiaemulsion) versetzt hat, durch welches das Ammoniak aus seinen Verbindungen in Freiheit gesetzt wird.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks im Wasser ist die von Frankland und Armstrong empfohlene unzweifelhaft die einfachste und bequemste; sie genügt vollständig, wenn man es, einen nur geringen Ammoniakgehalt stets vorausgesetzt, mit farblosen Wässern zu thun hat oder wenn gefärbte Wässer bei der Ausfällung der gelösten Calcium- bezw. Magnesiumsalze gleichzeitig entfärbt werden. Dies gelingt fast immer; bei lange fortgesetzten Versuchen haben wir nur sehr vereinzelt Gelegenheit gehabt, die entgegengesetzte Erscheinung zu beobachten.

Von verschiedenen Seiten ist darauf hingewiesen worden, dass vielleicht Antheile von Ammoniak in den durch Natriumcarbonat etc. erzeugten Niederschlag übergehen; unsere Versuche constatiren von Neuem, dass das Hervorrufen der Fällung nachweisbare Verluste nicht zur Folge hat.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass destillirtes Wasser häufig Ammoniak enthält. Die Bildung minimaler Mengen von Ammoniak (Ammoniumnitrit) beim Destilliren und Verdampfen luft- bezw. stickstoffhaltigen Wassers ist wiederholt discutirt und auch gegen die Miller'sche Methode geltend gemacht worden. Wir

---

[1]) Chem. News XXI, 245.

gehen auf diese Frage nicht ein, heben aber hervor, dass Ammoniak nicht nur auf diesem Wege, sondern auch als Verunreinigung der angewandten Destillationsgefässe und durch Einwirkung von in dem Wasser vorhandenen basischen Carbonaten auf gleichzeitig gelöste stickstoffhaltige organische Stoffe in das Destillat gelangen kann, und dass ein störend wirkender, deutlich nachweisbarer Ammoniakgehalt des destillirten Wassers ausschliesslich den zuletzt erwähnten Quellen entstammen dürfte.

Das destillirte Wasser lässt sich mit grosser Leichtigkeit von dem vorhandenen Ammoniak befreien, wenn man dasselbe zum Kochen erhitzt, durch die siedende Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten lang einen Dampfstrom leitet und das heisse Wasser wohlbedeckt in einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Raume erkalten lässt.

Beobachtet man bei dem Miller'schen Verfahren sorgfältig die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, destillirt man also das Wasser so schnell als möglich aus einer wohl gereinigten und nahezu gefüllten Retorte nicht weiter als bis zu zwei Fünftheilen seines ursprünglichen Volums ab, so wird, wie wir uns durch wiederholte Versuche überzeugt haben, jede Neubildung von und jede äussere Verunreinigung mit Ammoniak vermieden. Da das vorhandene Ammoniak mit den zuerst destillirenden Wasserdämpfen übergeht, durch Destillation also concentrirtere Lösungen dieser Substanz erhalten werden können, so ist die Miller'sche Methode besonders zu der Bestimmung kleinster Quantitäten von Ammoniak geeignet.

Wir geben im Folgenden einige Resultate, welche bei der Prüfung der zuerst beschriebenen drei Methoden erhalten wurden und welche am besten veranschaulichen, eines wie hohen Grades von Genauigkeit dieselben fähig sind. Die Ammoniaklösungen von bestimmtem Gehalt sind von einem von uns bereitet und im Berliner ersten Universitäts-Laboratorium colorimetrisch von Herrn Reymann und nach der Methode von Fleck von Herrn Osterland untersucht worden.

I.

Methode von Frankland und Armstrong.

100 ccm d. Lösung enthielten Milligramme Ammoniak:	Zum Versuche verwandte Menge dieser Lösung: in ccm:	In 100 ccm gefundene Milligramme Ammoniak:	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks:
5,2	1	5,5	105,5
2,5	1	2,5	100,0
1,1	5	1,1	100,0

II.
Methode von Fleck.

100 ccm d. Lösung enthielten Milligramme Ammoniak:	Zum Versuche verwandte Menge der Lösung in ccm:	In 100 ccm gefundene Milligramme Ammoniak:	= Procente des wirklich vorhandenen Ammoniaks:
0,25	200	0,265	106,0
0,50	200	0,547	109,4
1,00	200	0,920	92,0
1,50	200	1,480	98,7
2,00	200	2,013	100,6

Folgende Zahlen wurden bei der Prüfung mehrerer natürlicher Wässer nach den drei verschiedenen Methoden erhalten:

Theile Ammoniak in 100 000 Theilen Wasser:

Wasser Nr.	Nach Frankland und Armstrong,	Nach Fleck,	Nach Miller.
I.	0,45	0,489	0,44
II.	Spuren	—	0,004
IV.	0,20	0,187	0,18
XIV.	0,50	0,385	—
XV.	0,48	0,431	—

XIV. Bestimmungen des Chlors.

Das Chlor kommt immer als Haloidsalz an Metalle und zwar meist an Natrium gebunden in den natürlichen Wässern vor und lässt sich darin leicht titrimetrisch nach den Methoden von Mohr und Volhard bestimmen. Wir beschreiben im Folgenden die soeben erwähnten beiden Verfahren und im Anschluss daran auch die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors, welche zuweilen zur Controle der titrimetrischen Verfahren bei Wasseranalysen ausgeführt wird.

1. Methode von Mohr.

Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Chlors aus dem mit einer kleinen Menge chlorfreien neutralen Kaliumchromats versetzten Wasser durch eine titrirte neutrale Silbernitratlösung. Es wird dadurch zunächst nur weisses Chlorsilber abgeschieden, und das später beim Einfallen eines Tropfens der titrirten Silberlösung gleichzeitig entstehende, braunrothe, unlösliche Silberchromat wird beim Umrühren der Flüssigkeit alsbald in weisses Chlorsilber verwandelt, so lange noch Chlormetalle in Auflösung vorhanden sind. Eine sehr geringe Menge von Silberchromat färbt den Niederschlag schwach röthlich. Das Andauren dieser Färbung zeigt daher in scharfer Weise an, dass die Zersetzung der in Lösung befindlichen Chlormetalle durch die titrirte Silberlösung soeben beendigt ist. Aus der verbrauchten Menge der letzteren ergiebt sich der Gehalt des geprüften Wassers an Chlor.

Die Ausführung eines Versuches geschieht in folgender Weise:

Man misst mit einer Pipette 50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers ab, bringt sie in ein Becherglas und versetzt mit zwei bis drei Tropfen einer neutralen Kaliumchromatlösung. Darauf lässt man unter Umrühren mit einem Glasstabe von der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette hinzufliessen, bis der anfangs weisse Niederschlag eine beim Schütteln nicht mehr verschwindende, schwach röthliche Färbung annimmt.

Die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Chlor ergeben sich, wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung bei Anwendung von 50 ccm Wasser zum Versuch mit 7,1 und bei Anwendung von 100 ccm Wasser zum Versuch mit 3,55 multiplicirt.

Beispiele.

1) 50 ccm des Wassers Nr. I. gebrauchten 2,9 ccm Silberlösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2{,}9 \times 7{,}1 = 20{,}59 \text{ Theile Chlor.}$$

2) 50 ccm des Wassers Nr. II. gebrauchten 0,35 ccm Silberlösung.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$0{,}35 \times 7{,}1 = 2{,}485 \text{ Theile Chlor.}$$

3) 50 ccm des Wassers Nr. III. gebrauchten 0,75 ccm Silberlösung.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$0{,}75 \times 7{,}1 = 5{,}325 \text{ Theile Chlor.}$$

4) 50 ccm Wasser Nr. IV. gebrauchten 0,45 ccm Silberlösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$0{,}45 \times 7{,}1 = 3{,}195 \text{ Theile Chlor.}$$

In der Regel bestehen die in die natürlichen Wässer übergehenden Chlormetalle zum weitaus überwiegenden Theile aus Kochsalz. Multiplicirt man die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Silberlösung bei Anwendung von 50 ccm Wasser zum Versuch mit 11,7 und bei Anwendung von 100 ccm Wasser zum Versuch mit 5,85, so erhält man die dem vorhandenen Chlor entsprechenden Theile Kochsalz.

Auch diese Rechnung ist bei den soeben angeführten Beispielen ausgeführt worden und lassen sich die so berechneten Mengen Natriumchlorid in folgender Weise mit den durch die Gewichtsanalyse direct gefundenen vergleichen:

	Theile Natriumchlorid in 100 000 Theilen Wasser	
	direct gefunden	aus dem Chlorgehalt berechnet
Wasser Nr. I. . .	33,4	33,9
„ „ II. . .	4,4	4,1
„ „ III. . .	8,8	8,8
„ „ IV. . .	5,2	5,3

Wie ersichtlich, trifft die soeben gemachte Voraussetzung bei den obigen Wässern zu.

2. Methode von Volhard[1]).

Aus einer mit etwas Eisenalaun (Kalium-Ferrisulfat) versetzten, mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung wird durch eine Lösung von Rhodankalium oder Rhodanammonium zunächst Silberrhodanid als weisser Niederschlag gefällt; später entsteht gleichzeitig lösliches Ferrirhodanid, dessen Bildung durch das Auftreten

1) Liebig's Annalen CXC, 24.

rother Wolken in der Flüssigkeit angezeigt wird. Das Ferrirhodanid wird unter Bildung von Rhodansilber zersetzt, und die erwähnten rothen Wolken verschwinden daher alsbald, so lange noch aufgelöstes Silbersalz vorhanden ist. Sobald aber die Ausfällung des Silbers vollständig geworden ist, bleibt das durch den nächsten einfallenden Tropfen der Rhodanlösung gebildete Ferrirhodanid beständig und färbt die Flüssigkeit nunmehr dauernd roth. Das Vorhandensein eines grossen Ueberschusses freier Salpetersäure beeinträchtigt die Intensität dieser Farbreaction; dem nachtheiligen Einfluss grösserer Mengen freier Säure lässt sich indessen durch einen vermehrten Zusatz von Eisenalaun in Etwas entgegenwirken. Soll die soeben erläuterte Zersetzung zwischen dem gelösten Silbersalz und Rhodanammonium, deren Ende durch die Bildung von Ferrirhodanid angezeigt wird, regelmässig verlaufen, so darf die Flüssigkeit nicht salpetrige Säure enthalten, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Rhodanwasserstoffsäure bezw. Ferrirhodanid einwirkt. Die Flüssigkeit darf ferner nicht erhitzt werden, da bei höherer Temperatur auch die Salpetersäure Ferrirhodanid zersetzt und mithin die dadurch bedingte Färbung der Lösung zerstört. Beachtet man diese Verhältnisse, so kann man mit einer Rhodanammoniumlösung von bekanntem Wirkungswerth, unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator, in einer sauren Silberlösung sicher und genau die Menge des vorhandenen Silbers bestimmen.

Wenn eine Lösung von Ferrirhodanid auf darin suspendirtes Chlorsilber einwirkt, so werden kleine Antheile des letzteren unter gleichzeitiger Bildung von Ferrichlorid zu Rhodansilber zersetzt. Diese Umwandlung geht indessen nur sehr langsam von statten [1]).

Wenn man daher aus der Lösung eines Metallchlorides das Chlor durch überschüssige titrirte Silberlösung als Chlorsilber fällt und den zur Zersetzung der Chloride nicht verwandten Antheil der Silberlösung auf die soeben erläuterte Weise durch Titriren mit Rhodanammonium ermittelt, so ergiebt sich die zur Fällung der Chloride verwandte Menge der titrirten Silberlösung und daraus die in der untersuchten Flüssigkeit vorhandene Menge Chlor.

Man kann mithin die Reaction von Rhodanammonium auf Silberlösung auch zur titrimetrischen Bestimmung des Chlors in Haloidsalzen verwenden. Man bedarf dazu einer titrirten Rhodan-

---

[1]) Siehe die umstehend citirte Abhandlung S. 25.

ammoniumlösung und einer titrirten Silberlösung, welche scharf auf einander einstehen, so dass genau gleiche Volume beider Lösungen durch einander zersetzt werden.

Die wenn auch sehr langsam erfolgende Wechselwirkung zwischen Ferrirhodanid und Chlorsilber bedingt, dass die Endreaction in diesem Falle etwas schwieriger als bei Abwesenheit von Chlorsilber zu erkennen ist, dass zum Zurücktitriren gewöhnlich etwas zu viel Rhodanammonium verwandt und in Folge dessen etwas zu wenig Chlor gefunden wird. Der aus dieser Quelle stammende Fehler fällt um so mehr ins Gewicht, je geringer die Chlormengen sind, welche man mittelst des obigen Verfahrens zu bestimmen hat.

Behufs möglichster Verminderung dieses Fehlers muss man rasch arbeiten und es, sobald die Endreaction nahezu erreicht ist, vermeiden, den Niederschlag von Chlorsilber durch unnöthiges Schütteln oder Aufrühren in vielfache Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen zu bringen.

Wir haben es bei der Bestimmung relativ geringer Mengen von Chlor, wie sie in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommen, zweckmässig gefunden, nicht allzu viel Eisenalaun als Indicator hinzuzufügen und demgemäss auch den Zusatz der Salpetersäure zu beschränken.

Die Ausführung der Chlorbestimmung mittelst des Volhard'schen Verfahrens bei der Wasseranalyse gestaltet sich wie folgt:

50 oder 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem Kolben je nach dem grösseren oder geringeren Chlorgehalt mit 3 oder 5 oder 10 ccm u. s. f. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung versetzt. Man schüttelt, damit das gebildete Chlorsilber sich zu Flocken vereinige und möglichst zu Boden setze. Alsdann fügt man auf je 50 ccm Wasser mindestens fünf Tropfen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Eisenalaunlösung und so viel concentrirte reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet. Darauf lässt man aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette $^1/_{10}$ normal Rhodanammoniumlösung unter fortwährendem Umschwenken möglichst rasch hinzutropfen, bis die Flüssigkeit eine lichtgelbbräunliche Farbe annimmt, welche sich bei ruhigem Stehen etwa zehn Minuten lang unverändert hält.

Die Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Silberlösung wird um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung vermindert.

Die in 100 000 Theilen des geprüften Wassers vorhandenen Theile Chlor erfährt man, indem man den sich so ergebenden Werth bei Anwendung von 50 ccm Wasser zum Versuch mit 7,1 und bei Anwendung von 100 ccm Wasser zum Versuch mit 3,55 multiplicirt. Will man die dem gefundenen Chlor entsprechenden Theile Kochsalz feststellen, so multiplicirt man den obigen Werth bei Anwendung von 50 ccm Wasser zum Versuch mit 11,7 und bei Anwendung von 100 ccm Wasser zum Versuch mit 5,85.

Beispiel.

100 ccm Wasser Nr. XVI. wurden mit 5 ccm $^1/_{10}$ normaler Silberlösung versetzt und kurze Zeit geschüttelt. Nach dem Hinzufügen von zehn Tropfen gesättigter Eisenalaunlösung und dem Ansäuren mit Salpetersäure wurden 1,7 ccm von der $^1/_{10}$ normalen Rhodanammoniumlösung zum Hervorrufen einer sich zehn Minuten unverändert haltenden, lichtgelbbräunlichen Färbung der Flüssigkeit gebraucht.

100 000 Theile des Wassers Nr. XVI. enthalten daher:

$5 - 1{,}7 = 3{,}3 \times 3{,}55 = 11{,}71$ Theile Chlor

entsprechend:

$5 - 1{,}7 = 3{,}3 \times 5{,}85 = 19{,}30$ Theilen Kochsalz.

3. Gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors.

Man führt dieselbe aus, indem man 500 bis 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers unter strenger Beobachtung der auf Seite 52 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eindampft. Die Anwendung einer nicht zu geringen Wassermenge zum Versuch ist zumal erforderlich, wenn es sich um eine Controlbestimmung handelt, oder wenn das Chlor in chlorarmen Wässern gewichtsanalytisch bestimmt werden soll. Man säuert die concentrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Salpetersäure an, indem man darauf achtet, dass bei der unter Aufbrausen von Kohlensäure erfolgenden Zersetzung etwa abgeschiedenen Calciumcarbonats keine Verluste durch Verspritzen entstehen. Man filtrirt, wäscht das Filter sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und versetzt das Filtrat mit Silbernitrat im geringen Ueberschuss. Den sich abscheidenden Niederschlag von Chlorsilber bringt man durch gelindes Erwärmen oder Umrühren mit einem Glasstabe zum Absetzen.

Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit destillirtem Wasser aus, so lange das Filtrat noch sauer reagirt und, auf dem Deckel eines Platintiegels verdampft, einen glühbeständigen Rückstand hinterlässt. Man trocknet den Niederschlag auf dem Filter, zweckmässig im Dampfapparat, trennt ihn danach möglichst vollständig von dem Filter, bringt ihn in einen Porzellantiegel und verascht das zusammengefaltete Filter auf dem Deckel des Tiegels. Auf die Asche bringt man einen Tropfen Salpetersäure, um darin vorhandene Partikelchen von reducirtem Silber in Silbernitrat überzuführen, und fügt nach Einwirkung der Salpetersäure behufs Umwandlung des gebildeten Silbernitrats in Chlorsilber ein wenig Salzsäure hinzu. Man verjagt den Ueberschuss der beiden Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, setzt den Deckel auf den Tiegel und glüht, bis das Chlorsilber soeben niedergeschmolzen ist. Man lässt den Tiegel sodann im Exsiccator erkalten und wägt.

Durch Multiplication der so ermittelten Milligramme Chlorsilber mit 0,247 ergeben sich die darin vorhandenen Milligramme Chlor, und durch Multiplication der gefundenen Milligramme Chlorsilber mit 0,408 die denselben entsprechenden Milligramme Kochsalz. Dividirt man die so festgestellten Milligramme Chlor, bezw. Kochsalz, durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zum Versuch verwandt worden ist, so erfährt man die in 100 000 Theilen des untersuchten Wassers vorhandenen Theile Chlor, beziehungsweise Kochsalz.

Beispiel.

Aus 800 ccm Wasser Nr. XVII. wurden auf die angegebene Weise 0,1136 g Chlorsilber erhalten, welche

$$113{,}6 \times 0{,}247 = 28{,}06 \text{ mg Chlor}$$

oder

$$113{,}6 \times 0{,}408 = 46{,}35 \text{ mg Kochsalz}$$

entsprechen.

100 000 Theile Wasser enthalten daher

$$\frac{28{,}06}{8} = 3{,}5 \text{ Theile Chlor,}$$

entsprechend

$$\frac{46{,}35}{8} = 5{,}79 \text{ Theilen Kochsalz.}$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Chlorbestimmungen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors giebt bei sorgfältiger Ausführung absolut richtige Resultate; sie hat jedoch den beiden Titrirverfahren gegenüber den Nachtheil des dazu erforderlichen grösseren Zeitaufwandes.

Bei jeder Titrirmethode hat man von einer der dabei in Anwendung kommenden titrirten Lösungen einen Ueberschuss anzuwenden, um die Endreaction auf irgend eine Weise hervorzurufen. Dieser Ueberschuss ist gewöhnlich so gering, dass er vollständig vernachlässigt werden darf, so lange grössere Mengen irgend einer titrirbaren Verbindung zum Versuch angewandt werden. Wenn man aber sehr kleine Mengen einer solchen Verbindung auf diesem Wege bestimmt, so wird selbst bei äusserst scharfen Endreactionen der betreffende Ueberschuss zu einer Fehlerquelle. Der sich daraus ergebende Fehler ist bei allen directen Titrirverfahren, bei welchen eine in Lösung vorhandene Verbindung mittelst einer einzigen titrirten Lösung bestimmt wird, positiv; negativ aber bei allen indirecten Titrirverfahren, bei welchen der von irgend einer titrirten Lösung zum Versuch angewandte Ueberschuss durch eine zweite titrirte Lösung zurückgemessen wird. Wenn es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen handelt, werden also im ersten Falle etwas zu hohe und in zweiten Falle etwas zu niedrige Resultate gefunden. Der erwähnte Fehler lässt sich durch Uebung verringern, da diese dazu führt, die Endreaction immer schärfer, d. h. bei Anwendung eines immer kleineren Ueberschusses zu erkennen; vollkommen vermeiden lässt sich aber der soeben erläuterte Uebelstand auch dadurch nicht.

Das Mohr'sche Verfahren ermittelt die in einer Lösung eines Haloidsalzes vorhandene Menge Chlor durch directe, das Volhard'sche Verfahren durch indirecte Titrirung; es ist daher natürlich, dass zumal bei der Anwendung auf Wässer, welche arm an Chloriden sind, die Mohr'sche Methode etwas zu hohe und die Volhard'sche Methode etwas zu niedrige Resultate giebt. Bei dem Volhard'schen Verfahren gesellt sich zu dieser Fehlerquelle eine zweite, welche bereits bei der Beschreibung der Methode erörtert ist, auf der Wechselwirkung zwischen Silberchlorid und Ferrirhodanid beruht und ebenfalls eine Verringerung des Versuchsergebnisses zur Folge hat. Dass in stark verdünnten Lösun-

gen thatsächlich das Mohr'sche Verfahren etwas zu hohe und die Volhard'sche Methode etwas zu niedrige Resultate giebt, hat Eug. Sell[1]) bereits vor einiger Zeit experimentell dargethan; die Grösse der hierbei in Frage kommenden Fehler ist aus den später mitgetheilten Zahlen zu ersehen.

Das Volhard'sche Verfahren hat aber vor der Mohr'schen Methode den Vorzug voraus, dass es das Arbeiten mit sauren Flüssigkeiten ermöglicht, während das Mohr'sche Verfahren die Anwendung neutraler Lösungen erfordert. Messel[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Mohr'sche Methode bei Anwesenheit von schwefliger Säure nicht brauchbar ist, da die Endreaction erst dann eintritt, wenn alle schweflige Säure als Silbersulfit gefällt ist. Die natürlichen Wässer enthalten fast niemals schweflige Säure; dieser Umstand verdient jedoch bei der Chlorbestimmung in gewissen Abwässern Beachtung.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass in der Regel genauere Resultate erhalten werden, wenn man grössere Mengen des Ausgangsmaterials der Analyse unterwirft, ist von verschiedenen Seiten der Vorschlag gemacht worden, zu den Chlortitrirungen mindestens 200 ccm Wasser zu verwenden. Wir vermögen diesem Vorschlage aus folgenden Gründen nicht beizupflichten.

Bei der Mohr'schen Methode kommt die Endreaction zu Stande, indem ausgeschiedenes Silberchromat sich mit den in der Lösung vorhandenen Chloriden zu Chlorsilber umsetzt. Diese Umwandlung vollzieht sich um so langsamer und unsicherer, je grösser das Flüssigkeitsvolum ist, in welchem die letzten Reste der gelösten Chloride sich vertheilt befinden. Ferner lässt sich bei der Mohr'schen Methode die durch Spuren gebildeten Silberchromats bewirkte Färbung des Niederschlages, bei der Volhard'schen Methode die durch Spuren gebildeten Ferrirhodanids bewirkte Färbung der Lösung weit leichter und schärfer in geringen als grösseren Flüssigkeitsvolumen wahrnehmen; es sind das Umstände, welche bei Minimalbestimmungen sehr wohl Beachtung verdienen. Der aus Anwendung eines grösseren Wasserquantums sich ergebende Vortheil, welcher zumal darin besteht, dass bei dem Verbrauch einer grösseren Menge der einen oder anderen titrirten Lösung ein geringer Beobachtungsfehler nicht so schwer ins Gewicht fällt, wird durch die geschilderten Nachtheile nach unserer

---

[1]) Separatabdruck aus den Mittheilungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes. Bd. I, S. 13 des Separatabdruckes.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1873, S. 183.

Ansicht reichlich aufgewogen. Es erscheint daher angezeigt, nach wie vor zu der titrimetrischen Bestimmung des Chlors bei der Wasseranalyse 50 und höchstens 100 ccm Wasser zu verwenden. Will man die Genauigkeit der Chlortitrirungen wirklich erhöhen, so empfiehlt es sich, 200 bis 500 ccm Wasser auf 50 bis 100 ccm einzudampfen und das Chlor nach einem der beiden obigen Verfahren in der concentrirten Flüssigkeit zu titriren.

Um weiter zu erläutern, in wie weit unter normalen Verhälthältnissen die Ergebnisse des Mohr'schen und des Volhard'schen Verfahrens bei Anwendung beider auf stark verdünnte Metallchloridlösungen mit der Wirklichkeit übereinstimmen, haben wir von geschickten, aber nicht besonders auf die beiden Methoden eingeübten Experimentatoren eine Reihe von Titrirungen in verdünnten Kochsalzlösungen von bestimmtem Gehalt ausführen lassen. Dabei haben sich die folgenden Resultate ergeben:

enthaltend Milligramme Chlor	Nach Mohr				Nach Volhard			
	Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.	Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor.	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.
1. Kochsalzlösung, enthaltend 20 Theile Chlor in 100 000 Theilen.								
10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,6	9,23	18,46	92,3
10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,7	9,585	19,17	95,85
10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,7	9,585	19,17	95,85
10	2,85	10,117	20,234	101,15	2,6	9,23	18,46	92,3
2. Kochsalzlösung, enthaltend 15 Theile Chlor in 100 000 Theilen.								
7,5	2,15	7,633	15,266	101,77	1,85	6,568	13,136	87,57
7,5	2,15	7,633	15,266	101,77	1,65	5,858	11,716	78,11
7,5	2,1	7,455	14,91	99,4	1,65	5,858	11,716	78,11
7,5	2,1	7,455	14,91	99,4	1,7	6,035	12,07	80,46

Angewandte Cubikcentimeter der Lösung	enthaltend Milligramme Chlor	Nach Mohr: Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen Chlormenge.	Nach Volhard: Gebrauchte Cubikcentimeter der $^1/_{10}$ normalen Silberlösung,	entsprechend Milligrammen Chlor,	= Theile Chlor in 100 000 Theilen,	= Procente der wirklich vorhandenen
3. Kochsalzlösung, enthaltend 10 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,2	4,26	8,52	85,2
50	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,15	4,082	8,164	81,6
50	5	1,45	5,147	10,294	102,94	1,1	3,905	7,81	78,1
50	5	1,4	4,97	9,94	99,4	1,2	4,26	8,52	85,2
4. Kochsalzlösung, enthaltend 5 Theile Chlor in 100 000 Theilen.									
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,3	1,065	2,13	42,6
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,3	1,065	2,13	42,6
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,45	1,597	3,194	63,8
50	2,5	0,7	2,485	4,97	99,4	0,4	1,42	2,84	56,8
100	5	1,5	5,325	5,325	106,5	0,9	3,195	3,195	63,9
100	5	1,45	5,147	5,147	102,94	1	3,55	3,55	71
100	5	1,5	5,325	5,325	106,5	0,7	2,485	2,485	49,7
100	5	1,5	5,325	5,325	106,5	1	3,55	3,55	71
5. Kochsalzlösung, enthaltend 2,5 Theile Chlor in 100 000 Theilen Wasser.									
50	1,25	0,35	1,243	2,486	99,4	0,25	0,89	1,78	71,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,3	1,065	2,13	85,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,25	0,89	1,78	71,2
50	1,25	0,4	1,42	2,84	113,6	0,3	1,065	2,13	85,2
100	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,45	1,598	1,598	63,9
100	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,4	1,42	1,42	56,8
100	2,5	0,75	2,662	2,662	106,48	0,5	1,775	1,775	71,0
100	2,5	0,8	2,84	2,84	113,6	0,5	1,775	1,775	71
6. Kochsalzlösung, enthaltend 1 Theil Chlor in 100 000 Theilen Wasser.									
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	0,1	0,355	0,71	71
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	—	—	—	—
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	—	—	—	—
50	0,5	0,2	7,1	1,42	142	0,05	0,177	0,354	35,
100	1	0,4	1,42	1,42	142	0,1	0,355	0,355	35,
100	1	0,4	1,42	1,42	142	—	—	—	—
100	1	0,4	1,42	1,42	142	—	—	—	—
100	1	0,4	1,42	1,42	142	0,05	0,177	0,177	17,

Durch die vorstehenden Zahlen finden die bezüglich der Fehlerquellen der Methoden von Mohr und Volhard angestellten theoretischen Erörterungen eine weitere experimentelle Begründung. Gleichzeitig ersieht man daraus, dass geringere Mengen Chlor als 2,5 Theile in 100 000 Theilen Wasser sich selbst mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens direct nicht mehr mit genügender Sicherheit bestimmen lassen und dass die Methode von Volhard schon bei einem erheblich höheren Chlorgehalt beträchtlich zu niedrige Werthe liefert. Will man daher in chlorärmeren Wässern das Chlor durch Titriren bestimmen, so ist eine vorherige Concentration durch Eindampfen unerlässlich. Diese Vorsichtsmaassregel ist um so mehr angezeigt, wenn man sich zur Chlorbestimmung der Methode von Volhard bedienen will.

XV. Bestimmungen der Schwefelsäure.

Der Schwefelsäuregehalt eines Wassers ist sicher und durchaus nicht schwierig auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällen der Schwefelsäure mittelst Baryumchlorids und Wägen des ausgefällten Baryumsulfats zu ermitteln.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure nimmt indessen einige Zeit in Anspruch.

Zum Zweck der Zeitersparniss bei der Wasseranalyse sind von Wildenstein[1]) und von Boutron und Boudet[2]) zwei volumetrische Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden, welche sich allerdings bis jetzt nicht allgemeiner eingebürgert haben, nach den von uns eingezogenen Erkundigungen aber in einigen Laboratorien benutzt werden.

Um den Anforderungen auch der letzteren gerecht zu werden, erläutern wir neben dem gewichtsanalytischen Verfahren im kleineren Druck auch die erwähnten beiden Titrirmethoden.

1. Gewichtsanalytische Methode.

300 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und in einem Becherglase vorsichtig zum Sieden erhitzt. Darauf fügt man unter Umrühren zuerst wenig von

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 323.

2) Trommsdorff, Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 340.

einer heissen, stark verdünnten Baryumchloridlösung und später, nach Verlauf von 10 bis 15 Minuten, noch so viel von einer etwas concentrirteren, kalten Lösung desselben Reagens hinzu, dass die Fällung jedenfalls vollständig wird, jedoch nur ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst nach ein bis zwei Stunden die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den am Boden des Becherglases zurückbleibenden Niederschlag drei- oder viermal mit destillirtem Wasser aus, bringt ihn auf das Filter, die letzten Theilchen mit Hülfe einer Federfahne oder eines am unteren Ende mit Kautschuk umgebenen Glasstabes, und wäscht ihn so lange mit siedendem Wasser aus, als ein Tropfen des Filtrats noch durch Schwefelsäure getrübt wird oder, auf dem Deckel des Platintiegels verdampft, einen Rückstand hinterlässt. Nach dem Trocknen des Niederschlages trennt man ihn möglichst vollständig vom Filter, bringt ihn in einen Platin- oder Porzellantiegel und verascht das Filter an einer Platinspirale. Man glüht den Tiegel etwa 10 Minuten über der Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Das Gewicht des Niederschlages wird mit 0,3433 multiplicirt; es ergiebt sich daraus die Menge der demselben entsprechenden Schwefelsäure (SO_3). Dividirt man die gefundenen Milligramme dieser Verbindung durch die Anzahl „100 ccm Wasser", welche zum Versuche verwandt worden ist, so erfährt man die in 100000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Schwefelsäure (SO_3) [1]).

Sind in 100000 Theilen Wasser nur vier Theile Schwefelsäure enthalten, so ist die Bestimmung, bei Anwendung von 300 ccm des betreffenden Wassers, ohne jedes vorbereitende Concentriren noch ausführbar. Die quantitative Abscheidung noch kleinerer Mengen von Schwefelsäure als Baryumsulfat erfordert aber ungebührlich lange Zeit. Bei geringerem Schwefelsäuregehalt verdampft man daher 600 bis 800 ccm des zu prüfenden Wassers unter Zusatz von reiner Salzsäure auf ca. 100 ccm, filtrirt die concentrirte Flüssigkeit, wäscht das Filter sorgfältig mit destillirtem Wasser aus und verfährt im Uebrigen genau wie oben. Der Niederschlag von Baryumsulfat hat im hohen Grade die Eigen-

---

[1]) Um die Zusammenstellung der einzelnen analytischen Daten und die Berechnung der Analysen zu erleichtern, empfiehlt es sich, die Sauerstoffsäuren als Anhydride zu bestimmen. Dieser von den Analytikern allgemeiner gebilligte Grundsatz ist auch in dem vorliegenden Werke befolgt.

schaft, beim Niederfallen andere gleichzeitig in der Lösung vorhandene Substanzen, wie Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, Eisenoxyd u. s. f., namentlich aber Nitrate, mit niederzureissen. Man wirkt diesem Uebelstande entgegen, indem man die Schwefelsäure aus möglichst verdünnten, heissen, salzsauren Lösungen durch Baryumchlorid fällt und, wie oben vorgeschrieben, zunächst einen Ueberschuss des Fällungsmittels vermeidet. Bei Anwesenheit erheblicherer Mengen von Nitraten erhält man trotzdem meist zu hohe Resultate. In einem solchen Falle, also auch z. B. in stark salpetersäurehaltigen Wässern, ist es angezeigt, die Flüssigkeit nach Zusatz von Salzsäure behufs Austreibung der Salpetersäure auf dem Wasserbade mehrfach nahezu zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in einer grösseren Menge stark verdünnter Salzsäure aufzunehmen und dann erst zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure zu schreiten.

Beispiele.

1) 300 ccm Wasser Nr. I., in obiger Weise behandelt, gaben 0,377 g Baryumsulfat $\times$ 0,3433 $=$ 0,12942 g Schwefelsäure.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

129,42 mg : 3 $=$ 43,14 Theile Schwefelsäure (SO_3)

2) 300 ccm Wasser Nr. III., in obiger Weise behandelt, gaben 0,229 g Baryumsulfat $\times$ 0,3433 $=$ 0,07861 g Schwefelsäure.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

78,61 mg : 3 $=$ 26,20 Theile Schwefelsäure (SO_3).

3) 600 ccm Wasser Nr. IV. wurden auf etwa 300 ccm eingedampft. Dieselben, in obiger Weise behandelt, gaben 0,056 g Baryumsulfat $\times$ 0,3433 $=$ 0,01922 Schwefelsäure.

100 000 Theile enthalten also:

19,22 mg : 6 $=$ 3,20 Theile Schwefelsäure (SO_3).

2. Methode von Wildenstein.

Nach dieser Methode wird die vorhandene Schwefelsäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte Baryumchloridlösung von bestimmtem Gehalt ausgefällt, der Ueberschuss an Baryumsalz durch eine mit der Baryumchloridlösung titrirte neutrale Kaliumchromatlösung zersetzt und als Baryumchromat abgeschieden. Die Endreaction erkennt man an der eintretenden Gelbfärbung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit. Die ge-

ringe, die Gelbfärbung bewirkende, also zu viel hinzugefügte Menge Kaliumchromat wird durch eine vergleichende colorimetrische Probe bestimmt.

Man verwendet für den Versuch das, wie bei der Bestimmung der bleibenden Härte Seite 73 erläutert, ausgekochte, mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebrachte Wasser. Dasselbe ist nahezu frei von den in dem ungekochten Wasser gewöhnlich vorkommenden Bicarbonaten (Carbonaten) der Erdalkalimetalle, welche, wenn in grösserer Menge vorhanden, bei dem obigen Verfahren störend wirken. Es ist in diesem Falle besonders nothwendig, das beim Sieden verdampfte Wasser recht oft durch destillirtes Wasser annähernd zu ersetzen, damit kein Gyps in den gebildeten Niederschlag übergeht.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise:

Man erhitzt 100 ccm des, wie eben gezeigt, vorbereiteten Wassers in einem Kochfläschchen, welches bei 150 ccm eine Marke trägt, zum Sieden und fügt 10 ccm, bei stark schwefelsäurehaltigem Wasser 15 bis 20 ccm einer Baryumchloridlösung hinzu, welche im Liter $^1/_{10}$ Aequivalent dieses Salzes enthält. Man kocht einige Minuten und lässt darauf von einer gleichwerthigen Lösung von neutralem Kaliumchromat eine solche Menge hinzufliessen, dass die Flüssigkeit über dem Niederschlage schwach aber deutlich gelb gefärbt erscheint. Der letztere setzt sich genügend schnell ab, um eine scharfe Beobachtung der beginnenden Färbung der Lösung zu gestatten. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, was durch Einstellen des Kochfläschchens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein ungenässtes Filter.

100 ccm des Filtrats werden in einen engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 15 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt. Darauf versetzt man 100 ccm destillirtes Wasser in einem gleich engen Cylinder mit so viel der obigen Kaliumchromatlösung, dass die gleich hohen Flüssigkeitsschichten in beiden Cylindern genau denselben Farbenton zeigen.

Es lassen sich die Farbentöne, welche durch 0,1 bis 0,6 ccm der $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung in 100 ccm Wasser hervorgebracht werden, genau unterscheiden.

Die auf diese Weise bestimmte Menge überschüssig hinzugesetzter Kaliumchromatlösung, mit $^3/_2$ multiplicirt, wird von der zu der angewandten Wasserprobe gesetzten Menge dieser Lösung abgezogen. Multiplicirt man die Differenz in Cubikcentimetern zwischen den noch übrigbleibenden Cubikcentimetern der Kaliumchromat- und den gebrauchten Cubikcentimeter der Baryumchloridlösung mit 4, so erhält man direct die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Schwefelsäure (SO_3).

Enthält ein Wasser nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure, weniger als zwei bis drei Theile in 100 000 Theilen, so verdampft man 200 bis 300 ccm desselben auf etwa 100 ccm, bevor man sie der obigen Probe unterwirft. Das sich dabei direct ergebende Resultat ist durch 2, resp. 3 zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, finden sich darin mehr als 60 Theile Schwefelsäure in 100 000 Theilen Wasser, so empfiehlt es sich, nur 50 ccm desselben zu dem obigen Versuche zu verwenden. Das direct erhaltene Resultat ist in diesem Falle mit 2 zu multipliciren.

Beispiele.

1) 100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. I. wurden mit 15 ccm $^1/_{10}$ Baryumchloridlösung versetzt. 5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Baryumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Lösung eine deutlich gelbe Färbung. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 150 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 ccm destillirtes Wasser, zu denen man 0,6 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung gesetzt hatte.

$$0,6 \text{ ccm} \times \frac{3}{2} = 0,9 \text{ ccm}, \quad 5 \text{ ccm} - 0,9 \text{ ccm} = 4,1 \text{ ccm},$$

$$15 \text{ ccm} - 4,1 \text{ ccm} = 10,9 \text{ ccm}.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

10,9 × 4 = 43,6 Theile Schwefelsäure (SO_3).

2) 100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. III. wurden mit 10 ccm $^1/_{10}$ Baryumchloridlösung versetzt. 4 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Baryumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Lösung eine deutlich gelbe Färbung. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 150 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 ccm destillirtes Wasser, welche man mit 0,35 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung versetzt hatte.

$$0,35 \text{ ccm} \times \frac{3}{2} = 0,5 \text{ ccm}, \quad 4 \text{ ccm} - 0,5 \text{ ccm} = 3,5 \text{ ccm},$$

$$10 \text{ ccm} - 3,5 \text{ ccm} = 6,5 \text{ ccm}.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

6,5 × 4 = 26,0 Theile Schwefelsäure (SO_3).

3) 100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. IV. wurden mit 10 ccm $^1/_{10}$ Baryumchloridlösung versetzt. 10 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung genügten zur Ausfällung des überschüssig hinzugefügten Baryumchlorids und ertheilten der über dem Niederschlage befindlichen Lösung eine deutlich gelbe Färbung. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf 150 ccm aufgefüllt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats zeigten denselben Farbenton wie 100 ccm destillirtes Wasser, zu denen man 0,5 ccm $^1/_{10}$ Kaliumchromatlösung gesetzt hatte.

$$0,5 \text{ ccm} \times \frac{3}{2} = 0,75 \text{ ccm}, \quad 10 \text{ ccm} - 0,75 \text{ ccm} = 9,25 \text{ ccm},$$

$$10 \text{ ccm} - 9,25 \text{ ccm} = 0,75 \text{ ccm}.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten danach:

0,75 × 4 = 3,0 Theile Schwefelsäure (SO_3).

3. Methode von Boutron und Boudet.

Bei diesem Verfahren fällt man die Schwefelsäure aus dem gekochten Wasser von bekannter bleibender Härte durch überschüssige Baryumchloridlösung, deren Titer auf Seifelösung gestellt ist, filtrirt nach dem

Absetzen von dem entstandenen Niederschlage und bestimmt die im Filtrat noch vorhandenen Härtegrade durch Seifelösung.

Addirt man zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die Härtegrade, welche durch die hinzugesetzte Baryumchloridlösung veranlasst werden, und zieht man davon die in dem obigen Filtrat wiedergefundenen Härtegrade ab, so entspricht die Differenz zwischen beiden Werthen den Mengen von Baryumchlorid, welche durch die vorhandene Schwefelsäure zersetzt und als Baryumsulfat abgeschieden worden sind; es lässt sich daraus der Gehalt des geprüften Wassers an Schwefelsäure leicht berechnen.

Die Härtebestimmungen geschehen am besten nach Clark's Methode; eine zweckmässige Ausführung des obigen Verfahrens ist daher die folgende:

100 ccm des ausgekochten Wassers werden in einem Kochfläschchen, welches bei 150 ccm eine Marke trägt, zum Sieden erhitzt und mit einer Baryumchloridlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter einem deutschen Härtegrade entspricht, im geringen Ueberschusse versetzt. Nach dem Absetzenlassen des Niederschlages und dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenässtes Filter und bestimmt in 100 ccm resp. 50 ccm des Filtrats die Härte. Zu einem nothwendigen Vorversuche wendet man 25 ccm des Filtrats an. Multiplicirt man das sich hierbei ergebende Resultat mit $^3/_2$, resp. mit 3, so erhält man die Summe der nach der Ausfällung des Baryumsulfats in dem Wasser noch vorhandenen Härtegrade. Man addirt nun zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die der hinzugesetzten Baryumchloridlösung entsprechenden Härtegrade, zieht hiervon die obige Summe ab und multiplicirt die dadurch erhaltene Differenz mit $^{10}/_7$; das Product giebt direct die in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen Theile Schwefelsäure an.

Finden sich in 100 000 Theilen Wasser weniger als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure, so empfiehlt es sich, dasselbe vorher auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_6$ u. s. w. seines ursprünglichen Volumens einzukochen. Man filtrirt, bestimmt die in dem concentrirten Wasser vorhandenen bleibenden Härtegrade und verwendet 100 ccm desselben wie oben zu einem Versuche. Das erhaltene Resultat ist in diesem Falle durch 2, 3, 4 resp. 6 u. s. w. zu dividiren.

Ist dagegen der Schwefelsäuregehalt eines Wassers sehr bedeutend, beträgt er mehr als 40 Theile Schwefelsäure in 100 000 Theilen Wasser, so genügt es, 50 ccm desselben zur Prüfung anzuwenden. Von den bleibenden Härtegraden des Wassers ist hierbei nur die Hälfte in Rechnung zu bringen und das Resultat des Versuches muss mit 2 multiplicirt werden.

Beispiele.

1) 50 ccm ausgekochtes Wasser Nr. I. wurden mit 20 ccm Baryumchloridlösung versetzt u. s. w.

50 ccm	Wasser	= 10,76°
20 „	Baryumchloridlösung	= 20,00°
	Summa	= 30,76°

Die Flüssigkeit wurde alsdann mit destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt und filtrirt. 100 ccm des Filtrats gebrauchten zur Schaumbildung 40,3 ccm Seifelösung (Clark's Methode), welche 10,56° entsprechen.

$$10{,}56^0 \times \frac{3}{2} = 15{,}84^0. \quad 30{,}76^0 - 15{,}84^0 = 14{,}92^0.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$14{,}92 \times \frac{10}{7} \times 2 = 42{,}6 \text{ Theile Schwefelsäure } (S\,O_3).$$

2) 100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. III wurden mit 21 ccm Baryumchloridlösung versetzt u. s. w.

100 ccm Wasser	=	15,00°
21 „ Baryumchloridlösung	=	21,00°
Summa	=	36,00°

Die Flüssigkeit wurde alsdann mit destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt und filtrirt. 50 ccm des Filtrats gebrauchten zur Schaumbildung 24,4 ccm Seifelösung, welche 6° entsprechen.

$$6^0 \times 3 = 18^0. \quad 36^0 - 18^0 = 18^0.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$18 \times \frac{10}{7} = 25{,}7 \text{ Theile Schwefelsäure } (S\,O_3).$$

3) 100 ccm ausgekochtes Wasser Nr. IV wurden mit 20 ccm Baryumchloridlösung versetzt u. s. w.

100 ccm Wasser	=	3,24°
20 „ Baryumchloridlösung	=	20,00°
Summa	=	23,24°

Die Flüssigkeit wurde alsdann mit destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt und filtrirt. 50 ccm des Filtrats gebrauchten 29,9 ccm Seifelösung zur Schaumbildung, welche 7,527° entsprechen.

$$7{,}527^0 \times 3 = 22{,}58^0. \quad 23{,}24 - 22{,}58^0 = 0{,}66^0.$$

100 000 Theile des Wassers enthalten also:

$$0{,}66 \times \frac{10}{7} = 0{,}94 \text{ Theile Schwefelsäure } (S\,O_3).$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Schwefelsäurebestimmungen.

Die drei beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Schwefelsäure beruhen im Wesentlichen auf demselben Princip, nämlich der Ausfällung der Schwefelsäure durch ein lösliches Baryumsalz. Der dabei gebildete Niederschlag ist, wie bereits S. 140 erläutert wurde, nicht immer reines Baryumsulfat, sondern enthält namhafte Mengen

fremder Substanzen, wenn er in einer Flüssigkeit entsteht, in welcher gleichzeitig Salze der Alkali- oder Erdalkalimetalle und namentlich Nitrate dieser Metalle gelöst sind.

Aus diesem Grunde ist Baryumnitrat als Fällungsmittel zu verwerfen; aber auch von Baryumchlorid gehen erhebliche Antheile in den Niederschlag über, wenn man dasselbe in zu concentrirter Lösung und in zu grossem Ueberschuss zur Fällung verwendet.

Die gewichtsanalytische Methode giebt bei sorgfältiger Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln absolut genaue Resultate. Auch die Ergebnisse der beiden Titrirmethoden sind befriedigend, wenn man bei Ausführung derselben streng die oben mitgetheilten Vorschriften befolgt. Die Verfahren von Wildenstein und von Boutron und Boudet würden häufiger angewendet werden, wenn man mit Hülfe derselben die Schwefelsäure direct in den sulfathaltigen Wässern bestimmen könnte und nicht nöthig hätte, daraus zuvor die gelösten Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch ein lästiges längeres Kochen zu entfernen.

Die nachtheilig wirkenden Carbonate können bei der Wildenstein'schen Methode allerdings auch durch Ansäuern des Wassers mit Salzsäure, Aufkochen, Erkaltenlassen und nachheriges Neutralisiren mit Ammoniak zerstört werden; dabei muss man jedoch sehr sorgfältig verfahren, wenn man genaue Resultate erzielen will. Die Abscheidung der Erdalkalimetallcarbonate durch Auskochen des Wassers ist vorzuziehen, weil man dadurch einerseits diese Schwierigkeiten beseitigt und andererseits den Gehalt des Wassers an fremden, unter Umständen bei der Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat störend wirkenden Substanzen vermindert.

Wir stellen hierunter die Ergebnisse zusammen, welche bei der vergleichsweisen Untersuchung mehrerer Wässer mit Hülfe der drei obigen Methoden erhalten worden sind:

	Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100 000 Theilen Wasser		
	Durch Gewichtsanalyse	Nach Wildenstein	Nach Boutron und Boudet
Wasser Nr. I . . .	43,14	43,60	42,60
„ „ III . . .	26,20	26,00	25,70
„ „ XVIII . . .	8,40	7,80	6,86
„ „ XIX . . .	5,85	5,80	3,93
„ „ IV . . .	3,20	3,00	0,94

Aus der obigen Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die Resultate des gewichtsanalytischen und des Wildenstein'schen

Verfahrens nahezu übereinstimmen. Auch bei Anwendung der Methode von Boutron und Boudet findet man annähernd dieselben Zahlen, so lange der Schwefelsäuregehalt des der Prüfung unterworfenen Wassers nicht zu gering ist; bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen dieser Säure erhält man jedoch auf diesem Wege zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon ist vornehmlich der, dass sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure nur dann vollständig durch Baryumchlorid aus der Lösung abgeschieden werden, wenn man dem entstehenden Niederschlag Zeit lässt, sich abzusetzen, und wenn man einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, was in diesem Falle durch zu starke Erhöhung der Härte nach einer anderen Richtung hin zu Unzuträglichkeiten führen würde. Bei der Wildenstein'schen Methode befördert das mitgefällte Baryumchromat die schnelle und vollständige Abscheidung selbst sehr geringer Mengen von Baryumsulfat. Es sind daher nach Wildenstein noch zwei bis drei Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100 000 Theilen Wasser zu bestimmen. Will man aber derartig schwefelsäurearme Wässer mit Hülfe des Verfahrens von Boutron und Boudet untersuchen, so ist es angezeigt, dieselben zuvor auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Volums einzudampfen.

XVI. Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure ist eine ungemein leicht zersetzliche Verbindung und tritt fast ausschliesslich in Wässern auf, welche einem mit faulender organischer Materie durchsetzten Boden entstammen oder in denen gewisse, durch Mikroorganismen eingeleitete Zersetzungsprocesse stickstoffhaltiger organischer Substanzen noch andauern. Die salpetrige Säure findet sich auch in solchen Wässern gewöhnlich nur in sehr geringen Mengen. Minimale Mengen von salpetriger Säure lassen sich am leichtesten und sichersten auf colorimetrischem Wege bestimmen.

Trommsdorff[1]) hat auf die durch salpetrige Säure bewirkte Bläuung von Zinkjodidstärkelösung ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure begründet, und Preusse und Tiemann[2]) haben die von Peter Griess[3]) zuerst

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1869 (VIII), 358 und 1870 (IX), 168.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 1878 (XI), 627.
[3]) Ibid. 1878 (XI), 624.

für den Nachweis von salpetriger Säure empfohlene Metaphenylendiaminreaction zu einer quantitativ-colorimetrischen Methode ausgebildet.

Salpetrige Säure reducirt und entfärbt in Folge dessen Kaliumpermanganatlösung. Peau de St. Gilles[1]) hat zuerst vorgeschlagen, salpetrige Säure mit Chamäleonlösung zu titriren. Das auf die soeben angeführte Reaction begründete Titrirverfahren ist von Feldhaus[2]) weiter ausgearbeitet und von Kubel[3]) für die Zwecke der Wasseranalyse umgestaltet worden. Die Feldhaus-Kubel'sche Methode eignet sich indessen nur zur Bestimmung etwas grösserer Mengen von salpetriger Säure in den natürlichen Wässern.

Im Folgenden beschreiben wir nach einander die drei erwähnten Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure.

1. Methode von Trommsdorff.

Bei diesem Verfahren ruft man die Farbreaction in einer bestimmten Menge des zu prüfenden Wassers durch Hinzufügen von Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervor und erzeugt in der gleichen Quantität salpetrigsäurefreien destillirten Wassers genau unter den nämlichen Bedingungen dieselbe Färbung dadurch, dass man damit eine genügende Menge einer Nitritlösung von bekanntem Gehalt vermischt. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern dieser Lösung ergiebt sich direct der Gehalt des geprüften Wassers an salpetriger Säure.

Die Reaction der salpetrigen Säure auf Zinkjodidstärkelösung ist sehr empfindlich. Noch ein Zehnmilliontheil salpetrige Säure wird in Lösung durch Zinkjodidstärke deutlich angezeigt und schon vier Zehnmilliontheile verursachen unter sonst gleichen Umständen eine so starke Bläuung der Flüssigkeit, dass 16 bis 18 cm dicke Schichten derselben nach 25 bis 30 Minuten undurchsichtig erscheinen. Gut unterscheidbare Farbentöne treten nur innerhalb dieser Grenzen hervor, dann aber mit der grössten Schärfe, und es sind dabei noch Unterschiede wahrzunehmen, welche von einem Hundertmilliontheil salpetriger Säure herrühren. Man führt aus diesem Grunde quantitative Bestimmungen nach der obigen Methode nur dann direct aus, wenn 100 ccm des zu prüfenden

---

1) Compt. rend. 1858, XLVI, 624.

2) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1862 (I), 426.

3) Journal f. prakt. Chemie, CII, 229.

Wassers mindestens 0,01 mg und höchstens 0,04 mg salpetrige Säure enthalten. Ein geringerer Gehalt lässt sich auf diesem Wege überhaupt nicht mehr quantitativ bestimmen und ein höherer macht eine vorherige, entsprechende Verdünnung des zu prüfenden Wassers mit salpetrigsäurefreiem reinem Wasser nothwendig.

Die Ausführung des Versuches geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Man bringt 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem diese Flüssigkeitsmenge eine 18 bis 20 cm hohe Schicht einnimmt, und beobachtet die Blaufärbung, welche nach dem Versetzen des Wassers mit 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eintritt. Erscheint die Flüssigkeit sofort oder schon nach wenigen Minuten tief dunkel gefärbt, so ist das betreffende Wasser mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser so weit zu verdünnen, dass die Reaction erst nach Verlauf einiger Minuten eintritt. Die Verdünnung geschieht natürlich in einem bestimmten Verhältnisse, indem man 5, 10, 20, 25 bis 50 ccm zu 100 ccm auffüllt, auch ist das Resultat des Versuches in einem solchen Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren. Im anderen Falle operirt man direct mit der obigen Probe weiter.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung eines solchen Versuches in dem zu untersuchenden Wasser hat man in zwei bis vier gleich engen Cylindern von farblosem Glase je 100 ccm reines destillirtes Wasser mit 1 bis 4 ccm einer Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthält, vermischt und darauf Zinkjodidstärkelösung und verdünnte Schwefelsäure in denselben Verhältnissen wie oben hinzugefügt. Indem man die Färbungen der in diesen Cylindern befindlichen Flüssigkeiten mit der Färbung vergleicht, welche in dem zur Prüfung verwandten Wasser durch Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure hervorgerufen wurde, erfährt man zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure liegt.

Die Färbungen beobachtet man am besten, indem man je einen der vier Vergleichscylinder neben den mit dem zu prüfenden Wasser gefüllten Cylinder stellt und von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Wenn die Färbungen nach und nach zu intensiv geworden sind, so neigt man die beiden Cylinder in ganz gleicher Weise, um danach quer von oben wieder durch gleiche, aber weniger hohe Schichten der Flüssigkeiten auf weisses Papier zu blicken.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Resultate dieses ersten Versuches wechselnde Mengen der Nitritlösung anwendet und die Reaction in der Vergleichsflüssigkeit und dem zu prüfenden Wasser stets gleichzeitig einleitet, gelangt man dazu, in beiden denselben Farbenton herzustellen.

Es sei hier nochmals bemerkt, dass die Reaction bei so verdünnten Lösungen, wie sie für die obige Methode erforderlich sind, nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit eintritt. Dieselbe Färbung muss in beiden Fällen zu gleicher Zeit erscheinen und in gleicher Weise an Intensität zunehmen; erst dann darf man darauf rechnen, dass beide Flüssigkeiten dieselben Mengen salpetriger Säure enthalten.

Der Versuch muss ferner bei Abschluss des directen Sonnenlichtes angestellt werden, da unter der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und intensivem Licht salpetrigsäurefreies Wasser, welches man mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt hat, nach einiger Zeit ebenfalls in Folge von Jodabscheidung gebläut wird.

Unter Anwendung der Hehner'schen Cylinder lässt sich die salpetrige Säure auch durch Arbeiten mit ungleichen Raumtheilen des nitrithaltigen Wassers und der Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure colorimetrisch mit Jodzinkstärkelösung bestimmen. Im Uebrigen hat man dabei alle oben angeführten Bedingungen genau innezuhalten. Das Beispiel Nr. 4 erläutert das Arbeiten mit ungleichen Volumen.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. XX gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welche man mit 2,3 ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg salpetrige Säure N_2O_3) versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$2,3 \times 0,01 = 0,023 \text{ Theile salpetrige Säure.}$$

2) 5 ccm Wasser Nr. XXI, mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welche man mit 3,4 ccm der obigen Nitritlösung versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$3,4 \times 0,01 = 0,034 \times 20 = 0,68 \text{ Theile salpetrige Säure } (N_2O_3).$$

3) 20 ccm Wasser Nr. XXII, mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welche man mit 3,7 ccm der obigen Nitritlösung versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$3,7 \times 0,01 = 0,037 \times 5 = 0,185$ Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

4) 100 ccm Wasser Nr. XXIII wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt. Ein zweiter Hehner'scher Cylinder wurde mit 3 ccm einer Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthielt, 93 ccm salpetrigsäurefreien destillirten Wassers, 3 ccm Zinkjodidstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) beschickt. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe überliess man die in den beiden Cylindern befindlichen Flüssigkeiten an einem vor directem Sonnenlichte geschützten Orte etwa zwanzig Minuten sich selbst.

Bei der alsdann angestellten colorimetrischen Probe ergab sich, dass in beiden Cylindern Gleichheit der Farbintensität eintrat, als man die Nitritlösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure bis auf 67,4 ccm hatte ablaufen lassen.

In 100 ccm dieser Lösung sind $3 \times 0,01 = 0,03$ mg und folglich in 67,4 ccm:

$$100 : 0,03 = 67,4 : x = 0,02 \text{ mg salpetrige Säure}$$

vorhanden, welche sich mithin auch in 100 ccm des untersuchten Wassers finden. 100 000 Theile Wasser enthalten also 0,02 Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

2. Methode von Preusse und Tiemann.

Dieses Verfahren beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffs: Triamidoazobenzol (Bismarckbraun), welche in saurer Lösung bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Metaphenylendiamin erfolgt. Die Reaction ist ungemein scharf. Ein geübtes Auge erkennt noch deutlich die Färbung, welche in einem farblosen drei Hundertmilliontheile salpetrige Säure (N_2O_3) enthaltenden Wasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Metaphenylendiaminlösung nach Verlauf von etwa zehn Minuten entsteht.

Die Schärfe der Reaction bedingt, dass verschiedene Farbentöne bei derselben nur innerhalb enger Grenzen deutlich erkannt werden können. In 16 bis 18 cm hohen Schichten einer wässe-

rigen Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbentöne, welche durch 3 bis 30 Hundertmillionttheile salpetrige Säure (0,003 — 0,030 mg N_2O_3 in 100 ccm Wasser) hervorgerufen werden. Die dabei auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, welche Nessler'sches Reagens in stark verdünnten Ammoniaklösungen erzeugt. Unter den soeben angegebenen Bedingungen sind noch Unterschiede in den Färbungen wahrzunehmen, welche durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 0,002 mg salpetrige Säure (N_2O_3) in 100 ccm Wasser bedingt werden. Weniger als drei Hundertmillionttheile salpetrige Säure sind in wässeriger Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen. Ueberschreitet der Salpetrigsäuregehalt des zu untersuchenden Wassers die angegebene obere Grenze, so muss das Wasser in einem bestimmten Verhältniss mit salpetrigsäurefreiem farblosem Wasser verdünnt werden, bevor man zur Anstellung der colorimetrischen Probe schreitet.

Die Ausführung eines Versuches geschieht zweckmässig in folgender Weise:

100 ccm des zu prüfenden, salpetrige Säure enthaltenden Wassers werden in einen farblosen Glascylinder gebracht, welchen diese Flüssigkeitsmenge bis zu 16 bis 18 cm Höhe anfüllt. Man fügt alsdann 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung hinzu. Erscheint bei dem Umrühren mit einem Glasstabe sofort eine rothe Färbung, so ist der Versuch mit 50, 20 oder 10 ccm des Wassers, welche man zuvor mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser auf 100 ccm verdünnt hat, zu wiederholen. Die Verdünnung ist genügend, wenn eine deutliche Reaction erst nach Verlauf von einer bis zwei Minuten eintritt. Die direct bestimmte Menge von salpetriger Säure ist in diesem Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des obigen Versuches versetzt man in drei anderen Cylindern, welche von 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe wie der erste Cylinder angefüllt werden, reines destillirtes Wasser mit 0,3 bis 2,5 ccm einer titrirten Nitritlösung, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthält, füllt bis zu 100 ccm auf, bringt in jeden der drei Cylinder 1 ccm verdünnte Schwefelsäure sowie 1 ccm Metaphenylendiaminlösung und vergleicht die auf diese Weise hervorgebrachten Färbungen nach Verlauf von etwa zehn Minuten mit der Färbung, welche die zu untersuchende Wasserprobe angenommen hat.

Man stellt zu dem Ende je einen der Cylinder, in welchen sich die Nitritlösungen von bekanntem Gehalt befinden, neben den

Cylinder mit dem zu untersuchenden Wasser und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitsschichten auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Ungemein geringe Färbungen sind noch wahrzunehmen, wenn man die Cylinder schräg stellt und die Oberflächen der Lösungen betrachtet, an welche das Licht aus den Flüssigkeiten reflectirt wird. Es versteht sich von selbst, dass man gefärbtes Licht, welches von der Umgebung auf diese Oberflächen geworfen werden kann, sorgfältig vermeiden muss, wenn man, wie zuletzt angegeben, operiren will.

Durch einige Male wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Ausfall der ersten Probe wechselnde Mengen der titrirten Nitritlösung anwendet, gelingt es, in dem der Untersuchung unterworfenen Wasser und einer künstlich hergestellten Nitritlösung von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure genau dieselben Farbentöne zu erzeugen. Man hat jedoch bei diesen Versuchen auch in dem zu prüfenden Wasser stets von Neuem die Reaction auf salpetrige Säure hervorzurufen, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure bedingten Färbung während längerer Zeit wächst. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in zwei verschiedenen Lösungen darf mithin aus gleichen Farbenintensitäten erst gefolgert werden, wenn die Reaction in beiden Lösungen zu nahezu derselben Zeit eingeleitet worden ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen zweckmässig 20 bis 25 Minuten fort.

Das obige Verfahren lässt sich direct nur auf solche Wässer anwenden, welche farblos oder nahezu farblos sind. Gefärbte Wässer müssen zuvor entfärbt werden. Es geschieht dies, indem man die darin gelösten Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch Hinzufügen von Natronlauge und Natriumcarbonat fällt; auf 200 ccm Wasser werden 3 ccm Sodalösung (1 : 3) und $\frac{1}{2}$ ccm Natronlauge (1 : 2) angewendet. Weiche gefärbte Wässer versetzt man vorher mit einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10). Die färbenden Bestandtheile der Wässer gehen meist in die entstehenden Niederschläge über. Nur zuweilen führt der angegebene Weg nicht zum Ziel; in diesem Falle ist die obige Methode auszuschliessen.

Unter Anwendung von Hehner'schen Cylindern kann man bei der Reaction der salpetrigen Säure auf Metaphenylendiamin die colorimetrische Probe ebenfalls in ungleichen Raumtheilen des der Untersuchung unterworfenen Wassers und der Vergleichsflüssigkeit ausführen, vorausgesetzt, dass man im Uebrigen alle oben

angegebenen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet. Das zweite Beispiel erläutert diese Modification des soeben beschriebenen Verfahrens.

Beispiele.

1) 40 ccm Wasser Nr. XXIV, mit salpetrigsäurefreiem Wasser auf 100 ccm verdünnt, gaben dieselbe Färbung wie 100 ccm salpetrigsäurefreies destillirtes Wasser, welche man mit 3,2 ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg N_2O_3) versetzt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$3{,}2 \times 0{,}01 = 0{,}032 \times 2{,}5 = 0{,}08$ Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

2) 100 ccm Wasser Nr. XXV wurden in einem Hehner'schen Cylinder mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung versetzt. Einen zweiten Hehner'schen Cylinder beschickte man mit 2,5 ccm der obigen Nitritlösung, 95,5 ccm salpetrigsäurefreien destillirten Wassers, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung. Nach dem Umrühren mit einem Glasstabe wurden beide Cylinder 15 Minuten bei Seite gestellt.

Bei der alsdann ausgeführten colorimetrischen Probe zeigte es sich, dass in beiden Cylindern Gleichheit der Farbintensitäten eintrat, als man das zu untersuchende Wasser bis auf 59,2 ccm hatte ablaufen lassen. In diesen 59,2 ccm sind mithin $2{,}5 \times 0{,}01 = 0{,}025$, und folglich in den in dem Hehner'schen Cylinder ursprünglich befindlichen 102 ccm Flüssigkeit

$$59{,}2 : 0{,}025 = 102 : x = 0{,}043 \text{ mg salpetrige Säure}$$

enthalten.

In 100 000 Theilen Wasser befinden sich daher 0,043 Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

3. Methode von Feldhaus-Kubel.

Dieselbe beruht, wie schon bemerkt, auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung). Man führt dabei den Versuch zweckmässig in folgender Weise aus:

100 ccm des zu prüfenden nitrithaltigen Wassers werden mit einem Ueberschusse von $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung (5, 10, 15 bis 20 ccm) versetzt und mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure

(1:3) angesäuert. Die überschüssige Kaliumpermanganatlösung zersetzt man ohne Verzug durch eine damit titrirte Eisenammonsulfatlösung und fügt von ersterer nochmals bis zur schwachen Röthung hinzu.

Zieht man von der Gesammtmenge der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation des hinzugesetzten Eisenammonsulfats erforderlichen Cubikcentimeter dieser Lösung ab und multiplicirt man die Differenz in Cubikcentimetern mit 0,19, so erfährt man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile salpetrige Säure (N_2O_3), resp. die in 100 ccm Wasser enthaltenen Milligramme salpetrige Säure.

Da der Titer der Eisenoxydullösung sich leicht ändert, so empfiehlt es sich, denselben stets von Neuem zu controliren; aus diesem Grunde lässt man nach beendigtem Versuche die dabei verwandten Cubikcentimeter Eisenlösung nochmals hinzufliessen, um mit Kaliumpermanganat abermals bis zur schwachen Röthung zu titriren.

Bei Ausführung des Versuchs hat man darauf zu achten, dass die Temperatur des zu prüfenden Wassers mindestens 15° C. betrage und 22 bis 25° C. nicht übersteige. Operirt man unter Innehaltung dieser Bedingung möglichst schnell, so sind gleichzeitig anwesende organische Substanzen ohne wesentlichen Einfluss auf die Resultate der Methode.

Beispiele.

1) 100 ccm Wasser Nr. XXI, mit 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, erforderten zur abermaligen schwachen Röthung noch 3,6 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen genau 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung.

$$10 + 3,6 = 13,6 \text{ ccm.} \quad 13,6 - 10 = 3,6 \text{ ccm.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$3,6 \times 0,19 = 0,684$ Theile salpetrige Säure (N_2O_3).

Nach Trommsdorff sind in 100 000 Theilen desselben Wassers 0,68 Theile salpetrige Säure (N_2O_3) gefunden worden.

2) 100 ccm Wasser Nr. XXII, mit 5 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, gebrauchten zur abermaligen

schwachen Röthung noch 6,0 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen 9,9 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung.

$$5 + 6{,}0 = 11{,}0 \text{ ccm}. \quad 11{,}0 - 9{,}9 = 1{,}1 \text{ ccm}.$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$1{,}1 \times 0{,}19 = 0{,}209 \text{ Theile salpetrige Säure } (N_2O_3).$$

Nach Trommsdorff sind in 100 000 Theilen desselben Wassers 0,185 Theile salpetrige Säure (N_2O_3) gefunden worden.

3) 100 ccm Wasser Nr. XXVI, mit 12 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit 10 ccm Eisenoxydullösung versetzt, gebrauchten zur abermaligen schwachen Röthung noch 7,4 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung. 10 ccm der Eisenoxydullösung entsprachen 9,9 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung.

$$12 + 7{,}4 = 19{,}4 \text{ ccm}. \quad 19{,}4 - 9{,}9 = 9{,}5 \text{ ccm}.$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$9{,}5 \times 0{,}19 = 1{,}805 \text{ Theile salpetrige Säure } (N_2O_3).$$

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen der salpetrigen Säure.

Wässer, in denen salpetrige Säure auftritt, enthalten gewöhnlich gleichzeitig erhebliche Mengen leicht zersetzlicher organischer Substanzen. Für die Wasseranalyse ist es daher von Bedeutung zu ermitteln, ob organische Stoffe störend bei der Bestimmung der salpetrigen Säure einwirken, ob und inwiefern sie also die Resultate der dazu angewandten Methoden beeinflussen.

Wir haben zu dem Ende die folgenden Versuche angestellt:

Mit Hülfe einer titrirten, reinen Kaliumnitritlösung (aus krystallisirtem Silbernitrit bereitet), einer Caramellösung, welche die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel zum Liter gelöst enthielt, einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, und einer Eiweisslösung, welche man durch Auflösen des Eiweisses eines Hühnereies in einem Liter destillirten Wassers erhalten hatte, wurden, nachdem man in den drei zuletzt genannten Lösungen die

Abwesenheit jeder Spur von salpetriger Säure nachgewiesen hatte, reine und verunreinigte Nitritlösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure bereitet.

Bei der Prüfung dieser Lösungen nach dem Verfahren von Trommsdorff ergaben sich die folgenden Resultate:

I.

Reine Lösungen.

100 ccm enthielten Milligramme N_2O_3	Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 14 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
0,005	50 Minuten	nicht beobachtet
0,01	40 „	„ „
0,02	18 bis 20 „	60 bis 70 Minuten
0,03	14 „	40 „
0,04	8 bis 10 „	30 „

II.

Verunreinigte Lösungen.

100 ccm enthielten		Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
Milli-gramm N_2O_3	Cubikcentim. Caramel-lösung		
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	40 bis 45 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	25 bis 30 „	„ „
0,04	2	14 „	35 bis 40 Minuten

III.

Verunreinigte Lösungen.

100 ccm enthielten		Die Reaction trat deutlich ein nach:	Die Flüssigkeit erschien in 12 bis 15 cm dicken Schichten undurchsichtig nach:
Milligramm N_2O_3	Cubikcentim. Harnlösung		
0,005	2	keine Reaction	—
0,01	2	„ „	—
0,02	2	70 Minuten	nicht beobachtet
0,03	2	45 bis 50 „	„ „
0,04	2	35 bis 40 „	„ „

Da, wo ein Undurchsichtigwerden der Flüssigkeit nicht beobachtet wurde, trat dieses entweder gar nicht oder erst nach Verlauf mehrerer Stunden ein.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass fremde organische Substanzen sehr wohl im Stande sind, die Reaction sehr kleiner Quantitäten gleichzeitig vorhandener salpetriger Säure auf Zinkjodidstärkelösung zu verhindern oder erheblich abzuschwächen. Die in einem solchen Falle nach Trommsdorff ermittelten Werthe sind daher zu niedrige. Ein nachtheiliger Einfluss der organischen Substanzen macht sich jedoch nur dann bemerklich, wenn sie in grösserer Menge in der zur Prüfung verwandten Wasserprobe zugegen sind und wird selbstverständlich fast vollständig beseitigt, wenn der Gehalt des verunreinigten Wassers an salpetriger Säure ein so grosser ist, dass man das ursprüngliche Wasser für die Zwecke des Versuches stark mit destillirtem Wasser verdünnen muss.

Die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction lässt sich etwas dadurch steigern, dass man die anzuwendende Stärkelösung mit grösseren Mengen von Zinkjodid versetzt, aber die Reinheit der Farbe wird dadurch beeinträchtigt; es empfiehlt sich daher, in Bezug hierauf streng an dem in einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien etc.) angegebenen Verhältnisse festzuhalten.

Das Verfahren von Preusse und Tiemann haben wir ebenfalls auf stark verunreinigte Nitritlösungen vielfach angewendet, ohne indessen einen nachtheiligen Einfluss der darin vorhandenen

organischen Stoffe auf den Verlauf der Reaction von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin constatiren zu können.

Die Zuverlässigkeit des auf diese Reaction begründeten colorimetrischen Verfahrens ergiebt sich auch aus den folgenden Versuchen:

Stark verunreinigte Nitritlösungen von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure wurden durch Verdünnen einer titrirten Kaliumnitritlösung mit wechselnden Mengen eines an verwesender organischer Materie reichen, von salpetriger Säure völlig freien, einem Berliner Abzugsgraben entnommenen Wassers bereitet und nach Preusse und Tiemann von einem geschickten, aber auf die betreffende Methode nicht besonders eingeübten Experimentator untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

100 ccm der zum Versuch angewandten Lösungen enthielten Milligramme N_2O_3	In 100 ccm der betreffenden Lösung wurden gefunden Milligramme N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
0,025	0,023	92
0,025	0,026	104
0,025	0,028	112
0,025	0,025	100
0,05	0,05	100
0,05	0,052	104
0,05	0,046	92
0,05	0,048	96
0,1	0,097	97
0,1	0,095	95
0,1	0,099	99
0,1	0,108	108

Die beiden colorimetrischen Methoden eignen sich besonders zu der Bestimmung minimaler Quantitäten salpetriger Säure (von Million- und Zehnmilliontheilen); grössere Mengen dieser Säure lassen sich auf gleiche Weise nicht mit derselben Sicherheit ermitteln, weil man den Versuch in einem solchen Falle nur mit einer ausserordentlich stark verdünnten Wasserprobe anstellen kann und jeder bei der Prüfung derselben gemachte geringe Beobachtungsfehler durch Multiplication mit dem Verdünnungscoëfficienten zu bedeutend vergrössert wird.

Enthalten 100 ccm des zu prüfenden Wassers mehr als 1 mg salpetrige Säure, so führt man die Bestimmung derselben besser nach der Methode von Feldhaus-Kubel aus, durch welche jedoch geringere Mengen als 0,1 bis 0,2 mg salpetrige Säure in 100 ccm Wasser nicht mehr ermittelt werden können.

Bei der vergleichenden Prüfung mehrerer, wie oben beschrieben, bereiteter Nitritlösungen nach dem Verfahren von Feldhaus-Kubel wurden die folgenden Resultate erhalten:

Lösung enthaltend in 100 ccm		Zur Oxydation verwandte Cubikcentim. 1/100 norm. Chamäleonlösung	In 100 ccm gefundene Milligramme N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
organische Verbindungen	Milligramme N_2O_3			
—	1,254	6,6	1,254	100,0
10 ccm Caramellösung . .	1,254	6,76	1,284	102,3
5 " " . .	1,254	6,58	1,250	99,7
10 " " . .	0,627	3,63	0,689	109,8
5 " " . .	0,627	3,43	0,651	103,8
2 " Eiweisslösung . .	1,254	6,35	1,206	96,2
2 " Harnlösung	1,254	6,35	1,206	96,2
2 " "	0,627	3,30	0,627	100,0

Die angeführten Cubikcentimeter Chamäleonlösung sind Mittelzahlen aus sechs Versuchen, bei denen sich durch verschieden schnelles Arbeiten Unterschiede bis zu 0,2 ccm (entsprechend 0,038 mg N_2O_3) herausstellten.

Wie ersichtlich, ist die Uebereinstimmung der wirklich vorhandenen mit den durch die Methode von Feldhans-Kubel ermittelten Mengen salpetriger Säure eine nahezu vollständige; nur in wenigen Fällen haben auch die anwesenden organischen Substanzen eine geringe reducirende Wirkung auf die Chamäleonlösung ausgeübt und dadurch eine fälschliche Erhöhung des Resultats veranlasst, welche jedoch ihrer Kleinheit halber vernachlässigt werden darf.

Die vorstehenden Versuche bestätigen daher den von uns schon bei der Beschreibung der Feldhaus-Kubel'schen Methode in Bezug auf die Genauigkeit derselben gethanen Ausspruch.

Wie aus einem späteren Capitel (Bereitung der Reagentien und titrirten Lösungen) ersichtlich sein wird, wendet man die letztere Methode mit Vortheil an, um die für die colorimetrischen Verfahren erforderliche Nitritlösung von bestimmtem Gehalt aus dem Kaliumnitrit des Handels darzustellen und um den leicht veränderlichen Titer dieser Lösung zu controliren.

Die beiden colorimetrischen Verfahren einerseits und die Methode von Feldhaus-Kubel andererseits sind nicht gleichwerthig, sondern ergänzen einander und lassen daher keinen ungezwungenen Vergleich zu. Trotzdem stellen wir im Folgenden einige Zahlen zusammen, welche bei der Untersuchung von drei verunreinigten Nitritlösungen nach den Methoden von Trommsdorff und von Feldhaus-Kubel erhalten wurden; die Lösungen sind von dem einen von uns bereitet und von Herrn Reymann im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin untersucht worden.

Lösung enthaltend in 100 ccm		Nach Trommsdorff gef. Milligr. N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3	Nach Feldhaus-Kubel gef. Milligr. N_2O_3	= Procente der vorhandenen N_2O_3
Verunreinigungen	Milligr. N_2O_3				
2 ccm Caramellösung .	2,508	2,500	99,6	2,432	96,9
2 „ Harnlösung . . .	4,103	3,800	92,6	3,933	95,9
1,6 „ Eiweisslösung .	3,625	3,600	99,3	3,629	100,1

Bei den Versuchen nach Trommsdorff wurde 1 ccm der obigen Lösungen mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser zu 100 ccm verdünnt.

Die Resultate der beiden Methoden stimmen untereinander und mit der Wirklichkeit nahezu überein und zeigen, welchen Grad von Genauigkeit man auch bei der Bestimmung verhältnissmässig grösserer Mengen salpetriger Säure mittelst des colorimetrischen Verfahrens erreichen kann; aber man muss mit sehr genauen Messinstrumenten arbeiten und einige Uebung im Erkennen der Farbreaction erworben haben, wenn man dabei grössere Fehler vermeiden will.

Gegen die Methode von Trommsdorff ist eingewendet worden[1]), dass Jod aus Lösungen der Metalljodide auch durch Ferri-

[1]) z. B. C. Aeby, Zeitschrift f. anal. Chemie, XII, 378.

salze in Freiheit gesetzt wird, und dass mithin Jodzinkstärkelösung in eisenhaltigen Wässern eine Bläuung hervorrufen könne, welche nicht von salpetriger Säure herrühre. Dieser Einwand ist durchaus berechtigt; bereits 1 mg Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_6 + 12 H_2 O$) ruft in 100 ccm eines mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzten Wassers eine deutliche Bläuung hervor. Die Anwesenheit von salpetriger Säure in Wässern, welche die obige Reaction zeigen, darf daher mit Bestimmtheit erst gefolgert werden, nachdem man sich von dem Nichtvorhandensein von Eisensalzen in diesen Wässern überzeugt hat.

Obschon die Bläuung der Jodzinkstärke nur durch Eisenoxyd- und nicht auch durch Eisenoxydulsalze erzeugt wird, ist es doch angezeigt, das Trommsdorff'sche Verfahren auf eisenhaltige Wässer überhaupt nicht anzuwenden, da in denselben neben Ferroverbindungen fast ausnahmslos auch Ferriverbindungen, z. B. aufgeschwemmtes Eisenoxydhydrat neben durch Kohlensäure in Lösung gehaltenem Ferrocarbonat, vorkommen.

Wässerige Lösungen von Metaphenylendiamin sind gegen Ferriverbindungen, namentlich Ferrichlorid, ebenfalls sehr empfindlich und werden dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt. Weit indifferenter gegen Ferrisalze verhält sich dagegen eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Metaphenylendiamin. Wenn man daher bei der Prüfung eines Wassers auf salpetrige Säure nach Preusse und Tiemann, wie vorgeschrieben, zunächst verdünnte Schwefelsäure und dann erst Metaphenylendiaminlösung hinzufügt, so wird die eintretende Reaction der salpetrigen Säure durch kleine Mengen vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflusst. Nach den von Preusse und Tiemann gemachten Erfahrungen darf der Eisengehalt eines nitrithaltigen Wassers auf 1 bis 2 mg Eisen in 100 ccm Wasser (Verhältniss 1 — 2 : 100 000) steigen, ohne dass in einem solchen Wasser auf Zusatz von Metaphenylendiamin eine andere Reaction als in einem eisenfreien Wasser von gleichem Gehalt an salpetriger Säure entsteht. Eine so grosse Menge von Eisenverbindungen findet sich nur selten in natürlichen Wässern. Soweit der störende Einfluss von Ferrisalzen in Betracht kommt, muss man daher der Methode von Preusse und Tiemann vor der von Trommsdorff unzweifelhaft den Vorzug geben.

Kämmerer[1]) glaubt, dass bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in verunreinigten Wässern, welche gleichzeitig Nitrate

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie, XII, 377; Journ. pr. Chemie, XI, 63.

und organische Substanzen enthalten, Fehler sich daraus ergeben können, dass die aus den Nitraten durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Salpetersäure im Verlauf des Versuches durch organische Stoffe theilweise zu salpetriger Säure reducirt werde. Es sei mithin möglich, dass in derartigen Wässern salpetrige Säure gefunden werde, obschon sie sich darin ursprünglich nicht finde. Kämmerer meint, dass diese Fehlerquelle bei der Methode von Trommsdorff ausgeschlossen werde, wenn man statt mit verdünnter Schwefelsäure mit Essigsäure ansäuere, welch letztere nur die Nitrite und nicht auch die Nitrate zersetze.

Nun haben bereits Fresenius[1]) und Fischer[2]) darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit der Reaction von salpetriger Säure auf Jodzinkstärkelösung durch diese Abänderung erheblich beeinträchtigt wird.

Gratama[3]) hat in Wässern, welche organische Verunreinigungen enthalten eine Reduction der durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Salpetersäure zu salpetriger Säure nicht constatiren können und hält daher das von Kämmerer ausgesprochene Bedenken für unberechtigt.

Mit den erwähnten Beobachtungen von Fresenius, Fischer und Gratama stehen die folgenden Ergebnisse der von Preusse und dem einen von uns[4]) vor mehreren Jahren angestellten Versuche vollständig im Einklang.

Nach Kämmerer's eigenen Angaben, ruft in einer mit Essigsäure angesäuerten reinen Nitritlösung Jodzinkstärkelösung eine schwach violette Färbung erst hervor, wenn in 100 ccm der Nitritlösung mindestens 0,044 mg salpetrige Säure N_2O_3 enthalten sind, während bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure noch 0,01 mg salpetrige Säure in 100 ccm Wasser durch Jodzinkstärkelösung sehr deutlich nachzuweisen sind.

Organische Substanzen, welche sich in verdünnten Nitritlösungen befinden, verzögern, wie oben dargethan ist, bei dem Trommsdorff'schen Verfahren das Eintreten der Farbreaction. Der nachtheilige Einfluss der organischen Verunreinigungen wird aber noch gesteigert, wenn man zum Ansäuern Essigsäure an Stelle von Schwefelsäure benutzte.

Um festzustellen, ob unter den bei dem Verfahren von Trommsdorff innegehaltenen Bedingungen eine Reduction vor-

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie, XII, 427.
2) Dingler's pol. Journ., CXII, 405.
3) Zeitschr. f. analyt. Chemie, XIV, 72.
4) Berichte der deutsch. chem. Ges. 1878, XI, 633.

handener Salpetersäure durch leicht zersetzliche organische Stoffe in Frage kommen kann, haben Preusse und der eine von uns eine Reihe von stark verunreinigten Nitratlösungen mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. Die zu den Versuchen benutzten, vollständig nitritfreien Nitratlösungen enthielten in 100 ccm 1 bis 12 mg Salpetersäure (N_2O_5), 1 bis 2 ccm eines normalen Menschenharns und zum Theil auch $^1/_2$ ccm einer durch Gährung aus Zucker erhaltenen concentrirten Milchsäurelösung, in welcher sich Zersetzungsproducte faulenden Käses befanden. In keiner dieser Lösungen trat nach Verlauf von 30 bis 40 Minuten eine wahrnehmbare Bläuung ein. Ebensowenig haben wir bei der Untersuchung stark verunreinigter Berliner Grundwässer, welche sehr bedeutende Mengen von Nitraten und organischen Substanzen nebeneinander enthielten, jemals eine nachträgliche Bildung von salpetriger Säure beobachtet.

Die Befürchtung Kämmerer's, dass sich aus dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine Fehlerquelle für die Bestimmung der salpetrigen Säure in verunreinigten nitrathaltigen Wässern ergeben könnte, erscheint somit vollständig unbegründet und der Vorschlag Kämmerer's, die Schwefelsäure durch Essigsäure zu ersetzen, muss aus den oben angeführten Gründen, soweit das Verfahren von Trommsdorff in Betracht kommt, als durchaus unzweckmässig bezeichnet werden.

Die Empfindlichkeit der Reaction von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin wird dagegen nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern sogar etwas erhöht, wenn man mit Essigsäure statt mit Schwefelsäure ansäuert. Wir haben gleichwohl die Anwendung der ersteren Säure bei dem Verfahren von Preusse und Tiemann nicht empfohlen, weil der nachtheilige Einfluss etwa vorhandener Ferriverbindungen, welcher durch Schwefelsäure aufgehoben wird, wieder hervortritt, wenn man mit essigsauren Lösungen arbeitet. Auch sind die in schwefelsaurer Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nachweisbaren Mengen von salpetriger Säure bereits so minimale, dass eine geringe Verschärfung der Reaction nach dieser Richtung ohne wesentliche Bedeutung ist.

Wasserstoffsuperoxyd, welches die Jodzinkstärkelösung bläut, wirkt in verdünnter Lösung, wie P. Griess[1]) dargethan hat, auf Metaphenylendiamin nicht ein. Dieses Verhalten dürfte bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in Meteorwässern, in welche

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges., XI, 626.

unter Umständen kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd übergehen [1]), einige Beachtung verdienen.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass von den beiden colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der salpetrigen Säure die von Preusse und Tiemann im Allgemeinen von Fehlerquellen am freiesten ist. Gleichzeitig verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass geringe Färbungen der natürlichen Wässer, welche auf die früher angegebene Weise nicht zu beseitigen sind, bei dem Verfahren von Trommsdorff weniger störend als bei der Methode von Preusse und Tiemann wirken.

Nun hat Fresenius [2]) bereits vor längerer Zeit vorgeschlagen, diese Schwierigkeit durch Destillation der mit Essigsäure angesäuerten Wässer aus dem Wege zu räumen und die salpetrige Säure im Destillat zu bestimmen. Er betont, dass die gesammte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure in die ersten Antheile des Destillats übergeht und dass daher die Destillation mit Vortheil angewandt werden kann, um sehr verdünnte Lösungen dieser Säure für die Zwecke der quantitativen Bestimmung zu concentriren.

Gegen die Anwendung dieser Methode bei der Wasseranalyse hat Kämmerer [3]) geltend gemacht:

1) dass im Wasser vorhandene Nitrate zuweilen durch gleichzeitig anwesende organische Substanzen bei erhöhter Temperatur theilweise zu Nitriten reducirt werden und dass in Folge dessen salpetrige Säure in das Destillat übergehen könne, welche in dem der Untersuchung unterworfenen Wasser ursprünglich nicht vorhanden gewesen sei, sowie

2) dass durch Essigsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure von der im Wasser befindlichen organischen Materie zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt und mithin vollständig übersehen werden könne.

Fresenius [4]) hält diesen Bedenken gegenüber sein Verfahren aufrecht; er stützt sich dabei auf eine Untersuchung Plugge's [5]), welcher nachgewiesen hat, dass selbst stark reducirende organische Stoffe, wie Traubenzucker und Pepton, unter den bei dem obigen

---

[1]) Siehe z. B. C. Wurster, Ber. der deutsch. chem. Ges., XIX, 3208.

[2]) Zeitschrift f. analyt. Chem., XII, 427; XV, 230.

[3]) loc. cit.

[4]) loc. cit.

[5]) Zeitschrift f. analyt. Chem., IX, 136.

Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen nicht zersetzend auf verdünnte Nitratlösungen einwirken, und auf eigene Versuche, bei denen der gesammte Salpetrigsäuregehalt zweier mit Essigsäure angesäuerter, vorher mit Traubenzucker oder Humussäure versetzter, titrirter Nitritlösungen im Destillat wieder gefunden wurde.

Kämmerer[1]) kommt später nochmals auf die in der Hitze durch organische Stoffe bewirkte partielle Reduction der in manchen natürlichen Wässern vorhandenen Nitrate zurück. Kämmerer weist nach, dass mit Schwefelsäure angesäuerte Nitratlösungen, welche erhebliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, bei der Destillation während längerer Zeit nicht unbeträchtliche Mengen von salpetriger Säure liefern und dass im Allgemeinen bei längerem Erhitzen stark verunreinigter Wässer, z. B. bei andauerndem Kochen derselben zum Zweck der Bestimmung der vorübergehenden Härte, die darin gelösten Stoffe sich gegenseitig in sehr bemerkbarer Weise zersetzen. Wie ersichtlich ist, lassen sich die Resultate dieser Versuche nicht gegen die von Fresenius vorgeschlagene Methode geltend machen, da Fresenius mit Essigsäure und nicht mit Schwefelsäure ansäuert und mithin Lösungen destillirt, in denen gebundene, nicht aber freie Salpetersäure, wie bei Kämmerer's Versuchen, vorhanden ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass eine durch längeres Erhitzen verunreinigter Wässer veranlasste Reduction von geringen Mengen der vorhandenen Nitrate zu Nitriten, selbst wenn sie im Widerspruch mit Plugge's Angaben eintreten sollte, für das Verfahren von Fresenius, bei welchem man die salpetrige Säure durch eine nur kurze Zeit andauernde Destillation bestimmt, ohne Bedenken sein würde. Der einzige unter Anwendung von Essigsäure von Kämmerer ausgeführte Versuch spricht ausserdem für und nicht gegen die Methode von Fresenius.

Nach Versuchen von Preusse und dem einen von uns[2]) verdient dagegen der zweite von Kämmerer erhobene Einwand, dass freie salpetrige Säure während der Destillation durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe theilweise zersetzt werde und daher nicht vollständig im Destillat wieder erscheine, einige Beachtung.

Preusse und der eine von uns haben vielfach constatirt, dass keinerlei Verluste eintreten, wenn man reine Nitritlösungen nach Fresenius' Vorschrift der Destillation unterwirft, dass man aber

[1]) Journal f. prakt. Chemie, XIV, 316.
[2]) loc. cit.

aus stark mit organischer Materie verunreinigten Nitritlösungen häufig etwas zu wenig salpetrige Säure erhält. So wurden z. B. in dem Destillat von 300 ccm eines verunreinigten, aber völlig nitritfreien Wassers, welche man vor der Destillation und dem Ansäuern mit Essigsäure mit 0,08 mg salpetriger Säure (N_2O_3) versetzt hatte, nur 0,04 mg salpetrige Säure wiedergefunden, während der mit einer reinen Nitritlösung von ähnlich geringem Gehalt an salpetriger Säure angestellte Controlversuch ein genau stimmendes Resultat lieferte.

Das Verfahren von Preusse und Tiemann ist unter Einschaltung der von Fresenius empfohlenen Destillation auch auf stark gefärbte nitrithaltige Wässer anwendbar. Aus den soeben erläuterten Gründen vermeiden wir gleichwohl, wo immer dies angeht, die salpetrige Säure auf diesem Wege zu isoliren, und ziehen im Allgemeinen vor, diejenigen Wässer, welche durch Fällen des gelösten Calciumbicarbonats etc. nicht genügend zu entfärben sind und bei denen die Metaphenylendiaminreaction daher scharfe Resultate nicht giebt, direct nach Trommsdorff auf salpetrige Säure zu untersuchen. Im letzteren Falle darf man indessen nicht unterlassen, das betreffende Wasser auf Eisenverbindungen zu prüfen, da die Ergebnisse der Trommsdorff'schen Methode, wie oben erläutert, nur bei Abwesenheit von Ferrisalzen verlässlich sind.

XVII. Bestimmungen der Salpetersäure.

Die Salpetersäure kann aus ihrer Auflösung nicht in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung abgeschieden werden. Die Methoden zur Bestimmung derselben bezwecken daher entweder die Isolirung der freien Säure (Bestimmung durch Destillation), die Verdrängung derselben durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Säuren oder saurer Salze (Bestimmung aus dem Glühverlust, durch Schmelzen der Nitrate mit Kieselsäure, Kaliumbichromat, Borax), die Ueberführung derselben in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammoniak, Stickoxyd), oder sie erschliessen die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung, welche sie auf oxydirbare Verbindungen, wie Eisenoxydulsalze, Zinnchlorür, Chromoxyd, Indigo u. s. f., ausübt.

Bei der Mehrzahl der auf den genannten Principien beruhenden Methoden üben fremde, gleichzeitig vorhandene chemische

Verbindungen und unter ihnen besonders organische Körper einen nachtheiligen Einfluss aus; bei anderen Verfahren sind die vorzunehmenden Operationen sehr complicirte und wieder andere erfordern zu ihrer Ausführung einen beträchtlichen Zeitaufwand und bedeutende äussere Hülfsmittel.

Nitrate finden sich zumal in verunreinigten Wässern und kommen darin gewöhnlich zusammen mit einer grösseren Anzahl anderer mineralischer und organischer Verbindungen vor; dadurch gestalten sich bei der Wasseranalyse die Verhältnisse für die Salpetersäurebestimmung besonders ungünstig.

Der eine von uns hat auf Grund einer von ihm vor fünfzehn Jahren ausgeführten Experimentaluntersuchung[1]) in der zweiten Auflage dieses Werkes diejenigen Methoden der Salpetersäurebestimmung beschrieben, welche sich besonders zur Wasseranalyse eignen.

Die Bestimmung keiner anderen Substanz hat so wie die Bestimmung der Salpetersäure im Verlaufe des verflossenen Jahrzehnts andauernd die Aufmerksamkeit der chemischen Analytiker zu fesseln vermocht. Zahlreiche Modificationen der vorhandenen Methoden, wie auch neue Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure sind in Vorschlag gebracht worden. Es würde weit über den Rahmen unseres Werkes hinausgehen, wenn wir alle diese Vorschläge einer eingehenden Besprechung unterziehen wollten. Wir verweisen daher diejenigen, welche sich weiter für die stattgehabte Discussion interessiren, auf die zumal in der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie abgedruckten bezüglichen Abhandlungen. Bei dem Studium derselben ist allerdings zu berücksichtigen, dass die darin angeführten Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Methoden des Oefteren weit mehr auf die verschiedene subjective Geschicklichkeit der betreffenden Experimentatoren zurückzuführen, als im Wesen der betreffenden Methoden begründet sind.

Den in diesem Werke verfolgten Zwecken entspricht ein analytisches Verfahren nur dann, wenn genau festgestellt ist, ob und in wie weit die Resultate desselben mit der Wirklichkeit übereinstimmen, und wenn die bei der Ausführung desselben innezuhaltenden, zur Erlangung sicherer Resultate erforderlichen Bedingungen von einem geschickten Experimentator leicht zu erfüllen sind, ohne dass dieser nöthig hat, sich längere Zeit auf die betreffende Methode besonders einzuüben.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., VI, 1034.

Wenn immer es sich um eine allgemeinere Ausführung analytischer Bestimmungen handelt, sind einfache, mit kleinen Fehlern von bekannter Tragweite behaftete Verfahrungsweisen complicirteren Methoden entschieden vorzuziehen, die, von besonders eingeübten Experimentatoren gehandhabt, zwar diese Fehler vermeiden, andererseits aber Fehlerquellen bergen, welche die Zuverlässigkeit der von nicht besonders eingeübten Experimentatoren ermittelten Resultate entschieden beeinträchtigen.

Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet, haben die in der zweiten Auflage dieses Werkes beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure, nämlich 1) die Methode von Schulze-Tiemann und 2) die Methode von Schlösing-Reichardt, welche beide auf eine zuerst von Schlösing [1]) zur Salpetersäurebestimmung benutzte Reaction, die durch Eisenchlorür und Salzsäure bewirkte Umwandlung von Salpetersäure in Stickoxyd, begründet sind, sowie 3) die Methode von Marx-Trommsdorff, bei welcher titrirte Indigolösung durch Salpetersäure oxydirt und entfärbt wird, bei allen erneuten Untersuchungen innerhalb der für ihre Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit bei der Wasseranalyse früher festgestellten Grenzen sich durchaus bewährt. Wir bringen daher die frühere Beschreibung dieser Methoden in der neuen Auflage dieses Werkes nahezu unverändert zum Abdruck und nehmen ausserdem das Verfahren von Walter Crum [2]) auf, bei welchem die Nitrate, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Schütteln dieser Auflösung mit Quecksilber in Stickoxyd übergeführt werden. Das Verfahren von Walter Crum ist besonders in England [3]) vielfach zur Salpetersäurebestimmung in natürlichen Wässern benutzt worden. Die dabei erforderliche Zersetzung der Nitrate lässt sich leicht in einem von G. Lunge [4]) vor einiger Zeit für diesen Zweck vorgeschlagenen Apparat (Nitrometer) ausführen, in welchem alsbald auch das Volum des entwickelten Stickoxyds bestimmt wird.

Wir werden in einem späteren Capitel (Bemerkungen zu den Salpetersäurebestimmungen) die Tragweite und die Fehlerquellen der obigen Methoden erörtern und im Anschluss daran die Gründe darlegen, welche uns bestimmt haben, von der Aufnahme anderer Verfahren der Salpetersäurebestimmung in das vorliegende Werk Abstand zu nehmen.

---

[1]) Ann. chim. phys. (3) XL, 476.

[2]) Ann. Chem. Pharm., LXII, 233.

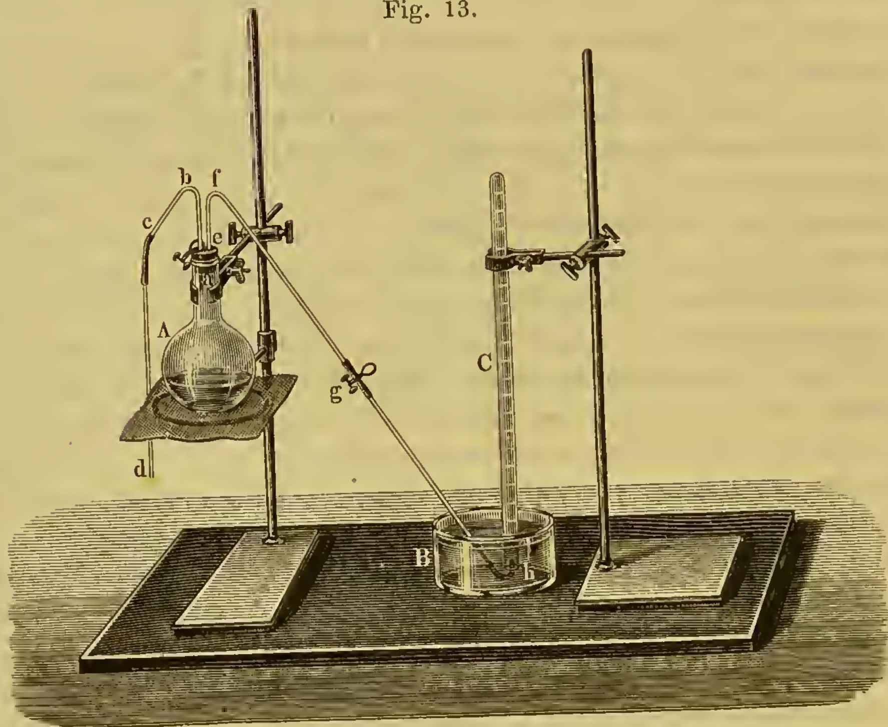
[3]) Siehe: Frankland und Armstrong, Journ. Chem. Soc. 1868, S. 106 und Thorp Sutton's Volumetrie Analysis, III. ed., 316.

[4]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., XI, 434.

1. Methode von Schulze-Tiemann[1].

Bei diesem Verfahren wird das unter der Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür aus den Nitraten entwickelte Stickoxyd in einem Eudiometer über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und die Menge der vorhandenen Salpetersäure aus dem dabei erhaltenen Stickoxydvolum erschlossen. Der Versuch wird zweckmässig auf folgende Weise ausgeführt:

Fig. 13.



100 bis 300 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalimetallcarbonaten in ein circa 150 ccm fassendes Kölbchen *A* gebracht.

Nitrate gehen in den beim Einkochen sich bildenden Niederschlag nicht über. Es ist daher nicht nöthig, die Theile desselben, welche fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, vollständig in den Zersetzungskolben zu bringen, sondern es genügt, die Schale einige Male mit wenig heissem destillirtem Wasser

[1]) Siehe: Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1870), IX, 401 und Tiemann, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. (1873), VI, 1041.

auszuwaschen. Der Zersetzungskolben *A* ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren *a b c* und *e f g* befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 cm unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch enge Kautschukschläuche mit den Glasröhren *c d* und *g h* verbunden und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *g h* ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine mit 10procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, *C* eine in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das zu prüfende Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt nach einiger Zeit das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh* in die Natronlauge, so dass die aus dem Rohre entweichenden Wasserdämpfe durch die alkalische Flüssigkeit streichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. Sobald durch Kochen die Luft vollständig entfernt worden ist, steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück, und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei *g* den Quetschhahn auf und lässt die Wasserdämpfe durch *abcd* entweichen, bis nur noch circa 10 ccm Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei *c* mittelst Quetschhahns und spritzt die Röhre *cd* mit Wasser voll. In dem Kautschukschlauche bei *c* bleibt leicht ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Man schiebt nun die Messröhre *C* über das untere Ende des Entwickelungsrohres *efgh*, so dass dieses 2 bis 3 cm in jene hineinragt. Man wartet einige Minuten, bis sich im Inneren des Kolbens *A* ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen giebt. Inzwischen giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 ccm Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn bei *c* und lässt vorsichtig 15 bis 20 ccm von der Lösung einsaugen. Die letztere entfernt man aus der Röhre *abcd*, indem man zweimal etwas Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei *b* eine kleine Gasblase; gewöhnlich besteht

dieselbe aus Salzsäuregas, welches bei dem obwaltenden geringen Druck sich aus der starken salzsauren Flüssigkeit entwickelt; sie verschwindet meist vollständig, sobald der Druck im Inneren der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme zuerst sehr gelinde, bis die Kautschukschläuche bei *c* und *g* anfangen, sich aufzublähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch Daumen und Zeigefinger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit eigenthümlich knatterndem Geräusch von der Natronlauge heftig absorbirt; ein Zerschlagen der Entwickelungsröhre ist indessen nicht zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuk zu umhüllen.

Es kommt zuweilen vor, dass im Verlauf des Versuches die Entwickelung von Stickoxyd nachlässt, obschon die Farbe der Eisenchlorürlösung auf die Anwesenheit noch erheblicher Mengen dieses Gases in dem Zersetzungskolben hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff ist die vollständige Austreibung des Stickoxyds unter allen Umständen ohne Schwierigkeit zu erreichen. Der Kunstgriff besteht darin, dass man die Operation unterbricht, wenn nur noch spärlich Gas entbunden wird, indem man den Quetschhahn bei *g* aufsetzt, die Flamme entfernt und den Kolben abkühlen lässt. Durch Verringerung des Druckes im Inneren des Kolbens *A* wird das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxydgas frei und lässt sich dann durch erneutes Kochen leicht in die Messröhre überführen.

Nach dem vollständigen Uebertreiben des Stickoxyds entfernt man die Röhre *gh* aus der Messröhre *C*, löscht die Flamme aus, reinigt den Zersetzungsapparat durch Ausspülen mit salpetersäurefreiem Wasser und kann ihn alsdann ohne Weiteres zu einem neuen Versuche verwenden.

Die Röhre *C* wird in einen hohen Glascylinder gebracht, welcher so weit mit kaltem Wasser, am besten von 15 bis 18° C., gefüllt ist, dass sie darin vollständig untergetaucht werden kann. Das Ueberführen geschieht mit Hülfe eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens.

Nach 15 bis 20 Minuten prüft man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers mittelst eines empfindlichen Thermometers (Celsius) und notirt den Barometerstand. Darauf

ergreift man die graduirte Röhre C am oberen Ende mit einem Papier- oder Zeugstreifen, um jede Erwärmung derselben durch directe Berührung mit der Hand zu vermeiden, zieht sie senkrecht so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre genau dasselbe Niveau hat und liest das Volum des Gases ab. Dasselbe wird nach folgender Formel auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt:

$$V^1 = \frac{V.(B - f).273}{760 \,.\, (273 + t)},$$

wobei V^1 das Volum bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Graden der Centesimalscala und f die von der letzteren abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den in Frage kommenden Temperaturen entsprechen:

Temperatur $= t$	Tension $= f$	Temperatur $= t$	Tension $= f$
10° C. . . .	9,2 mm	17° C. . . .	14,4 mm
11° „ . . .	9,8 „	18° „ . . .	15,3 „
12° „ . . .	10,5 „	19° „ . . .	16,3 „
13° „ . . .	11,2 „	20° „ . . .	17,4 „
14° „ . . .	11,9 „	21° „ . . .	18,5 „
15° „ . . .	12,7 „	22° „ . . .	19,7 „
16° „ . . .	13,5 „	23° „ . . .	20,9 „

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man bei dem Ablesen des Barometerstandes und der Tension geringe Bruchtheile eines Millimeters vernachlässigen kann, ohne einen irgendwie erheblichen Fehler zu begehen.

Multiplicirt man die durch V^1 ausgedrückten Cubikcentimeter Stickoxyd mit 2,413, so erhält man die denselben entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5); dividirt man diese durch die Anzahl „100 ccm Wasser“, welche zum Versuche verwandt worden ist, so ergeben sich die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Der Raum, welchen die einem Milligramm Salpetersäure entsprechende Menge Stickoxyd bei 0° C. und 760 mm Barometerstand einnimmt, beträgt 0,41 ccm; benutzt man daher eine enge, wenn möglich in $^1/_{20}$ ccm getheilte, graduirte Röhre zum Auf-

fangen und Messen des Stickoxyds, so sind noch Bruchtheile von Milligrammen Salpetersäure nach diesem Verfahren zu bestimmen. Die bei der obigen Zersetzung der Nitrate in Anwendung kommende Salzsäure enthält häufig sehr geringe Mengen von Luft gelöst, was zur Folge hat, dass Spuren von Stickstoff zusammen mit dem Stickoxyd in die Messröhre *C* gelangen. Der dadurch veranlasste Fehler ist so unbedeutend, dass man ihn gewöhnlich vernachlässigen kann, und zeigt sich nur bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure durch eine fälschliche, zwar geringe, in diesem Falle aber doch ins Gewicht fallende Erhöhung des Resultats. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die zu verwendende Salzsäure, behufs möglichster Entfernung der darin gelösten Spuren von Luft, vor dem Versuch einige Zeit zum Sieden zu erhitzen und ein Wasser von sehr geringem Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuche angewandte Menge desselben mindestens 5 mg Salpetersäure enthält. Das später beschriebene Verfahren von Marx-Trommsdorff erlaubt, den Salpetersäuregehalt des zu prüfenden Wassers in wenigen Minuten annähernd zu bestimmen und so den erforderlichen Concentrationsgrad festzustellen.

Es ist durchaus nothwendig und Hauptbedingung für das Gelingen des Versuches, dass man anfänglich jede Spur von Luft durch die entwickelten Wasserdämpfe aus dem Apparat verdrängt; auch dürfen die zur Zersetzung angewandten Quantitäten von Eisenchlorür und Salzsäure die oben angegebenen Mengen nicht bedeutend übersteigen, da wenig Stickoxyd aus einer grossen Flüssigkeitsmenge durch Erhitzen nur schwierig vollständig auszutreiben ist.

Beispiele.

Die folgenden Versuche wurden mit drei natürlichen Wässern angestellt, welche Brunnen der Georgen- und Universitätsstrasse in Berlin entstammen.

1) 200 ccm Wasser Nr. XXVII., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 760 mm Barometerstand und 16,5° C., 8,6 ccm Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{8{,}6 \,.\, (760 - 14)\, 273}{760 \,.\, (273 + 16{,}5)} = \frac{8{,}6 \,.\, 746 \,.\, 273}{760 \,.\, 289{,}5} = 7{,}96 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen $7,96 \times 2,413 = 19,20$ mg Salpetersäure. 100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{19,20}{2} = 9,60 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2\,O_5).$$

2) 200 ccm Wasser Nr. XXVIII., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 761 mm Barometerstand und 16,5° C., 15,1 ccm Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{15,1 . (761 - 14)\, 273}{760 . (273 + 16,5)} = \frac{15,1 . 747 . 273}{760 . 289,5} = 13,99 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen $13,99 \times 2,413 = 33,75$ mg Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{33,75}{2} = 16,87 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2\,O_5).$$

3) 200 ccm Wasser Nr. XXIX., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 760 mm Barometerstand und 16,5° C., 2,05 ccm Stickoxyd. Die Tension des Wasserdampfes bei 16,5° C. beträgt 14 mm.

V^1 ist daher

$$= \frac{2,05 . (760 - 14) . 273}{760 . (273 + 16,5)} = \frac{2,05 . 746 . 273}{760 . 289,5} = 1,89 \text{ ccm.}$$

Dieselben entsprechen $1,89 \times 2,413 = 4,56$ mg Salpetersäure.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{4,56}{2} = 2,28 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2\,O_5).$$

2. Methode von Schlösing-Reichardt[1]).

Bei diesem Verfahren wird das aus den vorhandenen Nitraten durch Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorür entwickelte Stickoxyd mit Hülfe von Sauerstoff und Wasser in Salpetersäure zurückverwandelt und die regenerirte freie Salpetersäure durch Titriren mit Natronlauge bestimmt.

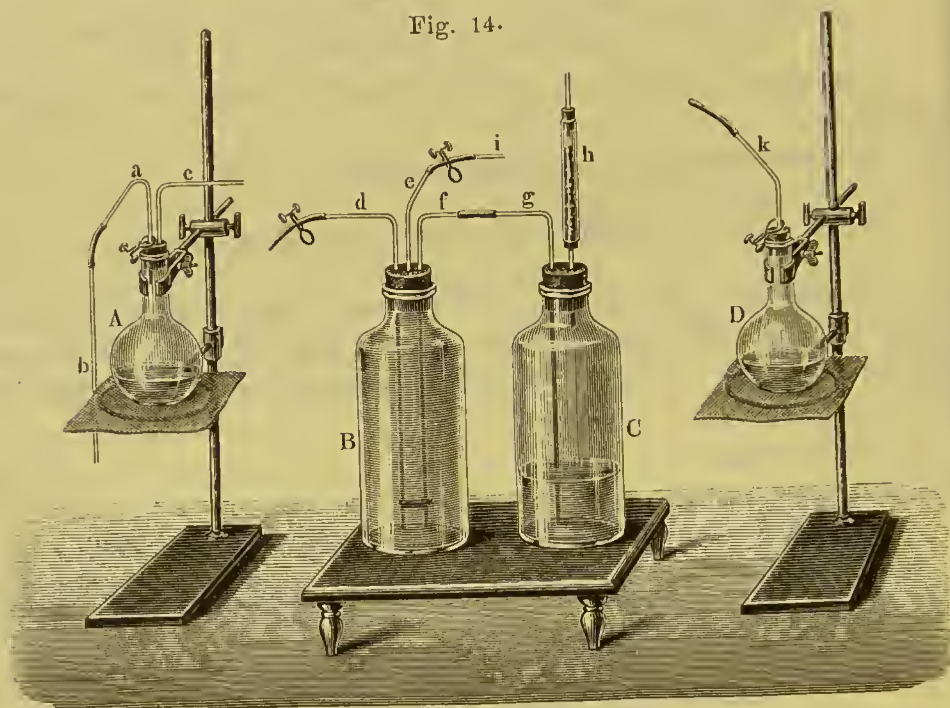
Die Zersetzung geschieht in einem etwa 150 ccm fassenden Kölbchen A, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen ist.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chem. (1870), IX, 24.

In den Durchbohrungen befinden sich zwei gebogene Glasröhren *a* und *c*. *c* ist beinahe rechtwinkelig, etwas aufgehend gebogen, schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab und ist an der anderen Seite wenig ausgezogen, damit sich ein enger Kautschukschlauch mit Leichtigkeit darüberschieben lässt. Die spitzwinkelig gebogene Röhre *a* ragt etwa 2 cm in die Flasche *A* hinein und ist an dieser Stelle zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen. Ein enger Kautschukschlauch verbindet das andere Ende derselben mit dem Glasröhrchen *b*; durch Zusammenpressen

Fig. 14.



des Kautschukröhrchens mittelst eines Quetschhahnes kann ein luftdichter Verschluss hergestellt werden. Es dient *b a* zum Einlassen der Eisenchlorürlösung und der Salzsäure, *c* zur Verbindung des Zersetzungskolbens mit dem Natronlauge-Recipienten, also zum Ableiten des entwickelten Stickoxyds. Der Recipient besteht aus zwei hohen und engen Flaschen *B* und *C*, welche theilweise mit zehnprocentiger, ausgekochter Natronlauge gefüllt sind und von denen *B* mit einem dreifach durchbohrten, *C* mit einem zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. In dem oberen Theile von *B* wird das Stickoxyd aufgefangen. In den Durchbohrungen des Stopfens von *B* befinden sich zwei rechtwinkelig gebogene und nahezu bis auf den Boden der Flasche reichende Glasröhren *d* und *f*, von denen die erstere im Laufe des Processes

in Verbindung mit der Ableitungsröhre *c* des Entwickelungskolbens gebracht wird, die zweite aber dazu dient, das Uebertreten der Natronlauge aus der Sammelflasche *B* in die Flasche *C* und umgekehrt zu vermitteln. An dem äusseren Ende der Röhre *d* ist ein dünner Kautschukschlauch angebracht, welcher mit einem Quetschhahn verschlossen werden kann. Die in der dritten Durchbohrung befindliche, wenig gebogene Röhre *e*, welche genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, ist mit eben solchem Kautschukverschlusse versehen; das äussere Ende des Schlauches vermittelt die Verbindung mit dem Röhrchen *i*, durch welches das Stickoxyd aus *B* in den Regenerationskolben *D* übergeführt wird. In den Durchbohrungen des Stopfens von *C* befinden sich 1) eine rechtwinkelig gebogene, nahezu bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre *g*, welche durch einen Kautschukschlauch mit *f* verbunden ist und 2) ein Röhrchen *h*, welches nur wenig in die Flasche hineinragt. Dasselbe trägt eine weitere, mit etwas Watte und Stückchen von trockenem Kaliumhydrat gefüllte Glasröhre, welche dazu dient, die in die Flasche *C* eintretende Luft von Kohlensäure zu befreien. Der Regenerationskolben *D* ist mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen versehen. In der Durchbohrung steckt eine aufgehend gebogene Röhre *k*, über deren oberes Ende man einen mit Quetschhahn verschliessbaren engen Kautschukschlauch gezogen hat.

Man bereitet zuerst den Natronlauge-Recipienten für den Versuch vor. Dazu verschliesst man die Röhre *d*, treibt durch Saugen bei *i* oder Einblasen bei *h* die Natronlauge nach der Flasche *B* über, bis dieselbe vollständig damit angefüllt ist. Zuletzt schliesst man *e* und verbindet *d* mit der Ableitungsröhre eines Wasserstoffentwickelungsapparats (am besten eines constanten Kipp'schen Apparats). Diesen hat man schon einige Augenblicke vorher in Gang gesetzt, um sicher zu sein, dass der zur Anwendung kommende Wasserstoff keine Spur von Luft enthält. Man lässt darauf, während *e* geschlossen bleibt, durch *d* 30 bis 50 ccm Wasserstoff eintreten, schliesst *d* und saugt die Lauge, am geeignetsten mit einem Aspirator, bei *i* wieder auf, wobei man vermeidet, dass Antheile derselben in die aufsteigende Röhre *e* gelangen.

Diese Operation wiederholt man 6 bis 8 Male, um jede Spur von Luft aus dem Apparat durch Wasserstoff zu verdrängen, verschliesst zuletzt die Röhren *d* und *e*, unterbricht die Verbindung mit dem Wasserstoffentwickelungsapparat und spritzt das äussere Ende des Schlauches von *d*, sowie die Röhre *i* voll Wasser. Hierbei bleiben in der Nähe der Quetschhähne leicht Luftblasen

zurück, welche man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Die beschriebenen Vorrichtungen gestatten, die Luft von dem Innern des Natronlauge-Recipienten vollständig abzuschliessen und die erforderlichen Verbindungen des Recipienten mit anderen Theilen des oben beschriebenen Apparates ohne Luftzutritt herzustellen. Die Flasche *B* sowie die anliegenden Röhren müssen schliesslich vollständig mit Natronlauge wieder angefüllt sein bis auf die Röhre *e* und einen Theil der Röhre *d*, in welchen sich reines Wasserstoffgas befindet.

Die Füllung des Apparats mit Lauge und die Zuleitung des Wasserstoffgases sind bei einiger Uebung leicht zu bewerkstelligen. Der einmal gut vorbereitete Apparat kann zu einer grösseren Anzahl von Bestimmungen benutzt werden; nur muss man beachten, dass die Flüssigkeit das Gefäss *C* nicht allzuhoch anfülle, was nach wiederholten Bestimmungen in Folge des dabei verdichteten Wasserdampfes geschieht. Sobald das Flüssigkeitsvolum zu gross wird, müssen die Flaschen *B* und *C* mit einer geeigneten Menge frischer Lauge beschickt werden.

Die eigentliche Ausführung des Versuches geschieht in folgender Weise:

300 bis 600 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig auf ca. 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den etwa beim Erhitzen abgeschiedenen Erdalkalimetallcarbonaten in den Kolben *A* gebracht. Wenn Theile des Niederschlags fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, so werden sie behufs Auslaugens daran haftender Nitrate einige Male mit wenig destillirtem Wasser gewaschen; es ist jedoch nicht nöthig, sie vollständig in den Zersetzungskolben zu bringen. Man kocht die Flüssigkeit bei offenen Röhren weiter ein, bis ihr Volum noch ca. 15 bis 20 ccm beträgt. Jetzt schiebt man das mit Wasser gefüllte Ende des Kautschukschlauches von *d* über den verengten Theil der Röhre *c* und lässt die Wasserdämpfe ausschliesslich durch *a b* entweichen. Nach 3 bis 4 Minuten schliesst man auch *a*, spritzt die Röhre *b* voll Wasser und entfernt zugleich die Flamme. Man wartet kurze Zeit, bis sich ein Vacuum im Inneren des Kolbens *A* durch Zusammenziehen der Schläuche von *c* und *a* zu erkennen giebt. Inzwischen giesst man nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 ccm Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere kleine Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre *b* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn

zwischen *a* und *b* und lässt vorsichtig 15 bis 20 ccm von der Lösung einfliessen. Darauf vertauscht man die Eisenchlorürlösung mit der concentrirten Salzsäure und lässt aus den verschiedenen Gläsern noch zweimal je 5 bis 8 ccm Salzsäure aufsteigen; man entfernt dadurch zugleich das Eisenchlorür aus der Röhre *a*. Häufig bemerkt man hierbei in der Krümmung von *a* eine Gasblase. Gewöhnlich besteht dieselbe aus Salzsäuregas, welches bei dem obwaltenden geringen Druck und der starken Reibung aus der concentrirten Lösung entbunden ist. Die Blase verschwindet in der Regel fast vollständig, wenn der Druck im Inneren der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spirituslampe zuerst sehr gelinde, bis die Kautschukschläuche von *a* und *c* anfangen, sich aufzublähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn zwischen *c* und *d* durch die Finger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *B* übertreten. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis die aus *d* austretenden Gasblasen vollständig von der Natronlauge absorbirt werden. Alsdann verschliesst man *d* mittelst des Quetschhahns, entfernt sofort die Flamme und unterbricht nach einigen Minuten die Verbindung zwischen *c* und *d* durch Abstreifen des Kautschukschlauches von *c*. Das äussere Ende des letzteren wird wiederum mit Wasser gefüllt.

Wie bei der Methode von Schulze-Tiemann kann man auch bei diesem Verfahren die Entbindung des in der Flüssigkeit des Entwickelungskolbens gelösten Stickoxyds durch erneutes Herstellen eines Vacuums befördern.

Noch vor Beendigung der oben beschriebenen Operationen erhitzt man 80 bis 100 ccm Wasser in der Kochflasche *D* zum Sieden und bewirkt in üblicher Weise den Verschluss des Kautschukschlauches von *k*, sobald die Luft durch die entwickelten Wasserdämpfe vollständig aus der Kochflasche verdrängt worden ist.

Man verbindet mit *d* die Ableitungsröhre eines constanten Wasserstoffapparats, welchen man schon einige Minuten vorher in Gang gesetzt hat. *d* bleibt dabei vorläufig noch geschlossen. Sobald die Verbindung hergestellt ist, wird daher die Wasserstoffentwickelung wieder unterbrochen. Nun schiebt man den Kautschukschlauch von *k* über die Röhre *i*, entfernt zuerst den Quetschhahn zwischen *k* und *i*, dann den zwischen *i* und *c*, ersetzt einen derselben durch die Finger und lässt das in *B* aufgesammelte Stickoxyd nach *D* übertreten. Oeffnet man vorübergehend den Quetsch-

12*

hahn von *d*, so gelangen Blasen von Wasserstoff nach *B*, welche auf gleiche Weise von *D* aufgesogen werden können. Man spült noch dreimal mit diesem Gase nach und bringt dadurch alles Stickoxyd von *B* nach *D*. Auch hierbei muss man darauf achten, dass nicht Antheile der Lauge in die Röhre *e* gelangen. Endlich setzt man die Quetschhähne zwischen *e* und *i*, wie zwischen *i* und *k* wieder auf, entfernt die Röhre *i* von *k*, den Wasserstoffentwickelungsapparat von *d* und spritzt das äussere Ende der Schläuche von *d* und *k*, sowie die Röhre *i* vorsichtig voll Wasser.

Der Natronlauge-Recipient kann danach ohne Weiteres zu einer anderen Bestimmung verwendet werden.

Mit dem Schlauche von *k* verbindet man schliesslich die Ableitungsröhre eines Sauerstoffgasometers und lässt darauf so lange Sauerstoff von *D* aufsaugen, als dadurch noch rothe Dämpfe erzeugt werden. Nachdem man etwa 20 Minuten gewartet hat, schüttelt man den Inhalt von *D* gehörig durch, nimmt den Quetschhahn von *k* fort, spritzt die Röhre *k* und den Kautschukstopfen mit destillirtem Wasser ab, setzt etwas empfindliche Lackmustinctur hinzu und titrirt die regenerirte freie Salpetersäure mit $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ normaler Natronlauge bis zur schwachen Bläuung. Multiplicirt man die verbrauchten Cubikcentimeter im ersten Falle mit 5,4, im letzteren mit 0,54, so erhält man die denselben entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5). Bei der Division der letzteren durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 ccm Wasser" ergeben sich die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Es erscheint fast unmöglich, bei den zahlreichen Kautschukverschlüssen die Luft vollständig von dem Apparat auszuschliessen; jede Spur von Luft aber, welche mit dem Stickoxyd vor der Ueberführung desselben nach *D* in Berührung kommt, hat einen geringen Verlust an Salpetersäure zur Folge. Der dadurch veranlasste Fehler tritt natürlich am meisten hervor, wenn man sehr kleine Mengen von Salpetersäure nach diesem Verfahren ermittelt; aus diesem Grunde empfiehlt es sich, ein Wasser mit einem sehr geringen Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuch angewandte Menge desselben mindestens 8 mg Salpetersäure enthält. Wir haben bereits S. 174 erwähnt, wie man den erforderlichen Concentrationsgrad leicht feststellen kann.

B e i s p i e l e.

1) Die aus 300 ccm des Wassers Nr. XXVII. auf obige Weise dargestellte freie Salpetersäure erforderte zu ihrer Sättigung (schwachen Bläuung nach Zusatz von Lackmustinctur) 51 ccm $^1/_{100}$ normaler Natronlauge. Letztere entsprechen

$$51 \times 0{,}54 = 27{,}54 \text{ mg Salpetersäure.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{27{,}54}{3} = 9{,}18 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2\,O_5).$$

2) Die aus 300 ccm des Wassers Nr. XXVIII. auf obige Weise dargestellte freie Salpetersäure erforderte zu ihrer Sättigung (schwachen Bläuung nach Zusatz von Lackmustinctur) 9,2 ccm $^1/_{10}$ normaler Natronlauge. Letztere entsprechen

$$9{,}2 \times 5{,}5 = 49{,}68 \text{ mg Salpetersäure.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{49{,}68}{3} = 16{,}56 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2\,O_5).$$

3) Die aus 300 ccm des Wassers Nr. XXIX. auf obige Weise dargestellte freie Salpetersäure erforderte zu ihrer Sättigung (schwachen Bläuung nach Zusatz von Lackmustinctur) 10,3 ccm $^1/_{100}$ normaler Natronlauge. Letztere entsprechen

$$10{,}3 \times 0{,}54 = 5{,}56 \text{ mg Salpetersäure.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{5{,}56}{3} = 1{,}85 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2\,O_5).$$

3. Methode von Crum-Lunge.

Dieselbe beruht ebenfalls auf der Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd, welche, wie bereits in der Einleitung zu den Salpetersäurebestimmungen bemerkt wurde, durch Auflösen der Nitrate in concentrirter Schwefelsäure und Schütteln dieser Lösung mit Quecksilber bewirkt wird. Man misst das Volum des entwickelten Stickoxyds in einem eigens für diese Methode construirten Apparat, in welchem auch die obige Zersetzung vorgenommen wird.

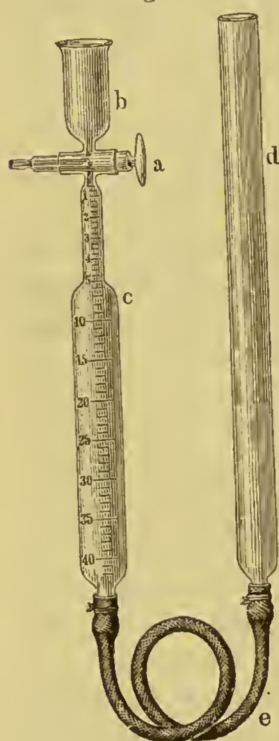
Die Ausführung des Versuchs geschieht in folgender Weise:

100 bis 500 ccm des zu untersuchenden Wassers werden vorsichtig auf etwa 40 ccm eingedampft und die concentrirte heisse Flüssig-

keit mit einer zur Ausfällung alles vorhandenen Chlors genügenden Menge einer von Salpetersäure freien Lösung von Silbersulfat versetzt. Man erhitzt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag von Chlorsilber zusammengegangen ist, filtrirt durch ein kleines Filter aus schwedischem Filtrirpapier, wäscht mehrfach mit heissem destillirtem Wasser nach und dampft das Filtrat in einem kleinen Schälchen auf etwa 2 ccm ein.

Inzwischen hat man das Zersetzungsgefäss, Nitrometer genannt, dessen Einrichtung aus nebenstehender Zeichnung ersichtlich ist, mit Quecksilber gefüllt. Man stellt dabei den Zweiwegehahn *a*, welcher den Trichter *b* von dem Zersetzungsrohr *c* trennt, so, dass Trichter und Zersetzungsrohr mit einander communiciren. Das Zersetzungsrohr *c* ist etwa 30 cm und das durch einen starken Kautschukschlauch damit verbundene, oben offene Glasrohr *d* 40 cm lang. Beide sind senkrecht an einem Stativ mittelst einer Vorrichtung befestigt, welche gestattet, das Glasrohr *d* nach Belieben auf und ab zu bewegen.

Fig. 15.



Das Zersetzungsrohr *c* ist, um genaue Ablesungen selbst sehr kleiner Gasvolume zu ermöglichen, in dem unteren weiteren Theile in $^1/_{10}$ ccm und in dem oberen engeren Theile in $^1/_{20}$ ccm getheilt.

Man lässt durch Heben des Steigrohres *d* etwas Quecksilber in den Trichter *b* treten und schliesst darauf durch Verstellen des Hahnes das nunmehr vollständig mit Quecksilber gefüllte Zersetzungsrohr *c* ab. Das Quecksilber im Trichter *b* fliesst bei geeigneter Stellung des Zweiwegehahnes nach aussen ab. Nachdem man das Quecksilber daraus entfernt hat, sperrt man durch Verstellen des Zweiwegehahns alle unteren Auswege des Trichters *b* ab. Jetzt senkt man das Rohr *d*, so dass das Quecksilber darin etwas niedriger als in dem Zersetzungsrohr *c* steht, bringt die in dem Porzellanschälchen auf etwa 2 ccm eingedampfte nitrathaltige und chlorfreie Flüssigkeit unter sorgfältigster Vermeidung jeden Verlustes in den Trichter *b*, dreht den Hahn *a* so, dass die Lösung bis auf einen Tropfen in das Zersetzungsrohr *c* eintritt und spült das Porzellanschälchen zunächst mit 1 ccm destillirten Wassers und danach zweimal mit je 2 ccm concentrirter Schwefelsäure nach.

Die letztere lässt man sehr allmählich in das Zersetzungsrohr *c* eintreten, damit bei dem Zusammentreffen derselben mit der wässerigen Lösung nicht plötzlich viel Wärme entwickelt werde, was ein Zerspringen des calibrirten Zersetzungsrohres zur Folge haben kann. Durch sorgfältige Handhabung des Zweiwegehahnes und vorsichtiges Senken des Rohres *d* ist ein genügend langsames Mischen der concentrirten Schwefelsäure mit der wässerigen Lösung unschwer zu erreichen.

Man überzeugt sich mittelst der Brucinprobe davon, dass die in dem Schälchen zurückgebliebene concentrirte Schwefelsäure Salpetersäure nicht mehr enthält und die quantitative Ueberführung der Nitrate in das Zersetzungsrohr demnach gelungen ist.

Man nimmt alsdann das Zersetzungsrohr aus dem Gestell, neigt es unter einem Winkel von 45° und schüttelt anfangs gelinde, später stärker etwa fünf Minuten, wodurch das Quecksilber in feinen Kügelchen in der darüber stehenden Flüssigkeit vertheilt wird und die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd bewirkt.

Bei dem Schütteln hat man besonders darauf Acht zu geben, dass in dem verengten Theile des Zersetzungsrohres *c* unter dem Zweiwegehahn nicht Säuretropfen zurückbleiben, welche auf das Quecksilber überhaupt nicht einwirken. Kräftiges Schütteln beugt diesem Uebelstande vor.

Nach viertelstündiger Unterbrechung schüttelt man nochmals fünf Minuten lang und darf dann sicher sein, dass die Reaction des Quecksilbers auf die in Schwefelsäure aufgelöste Salpetersäure zu Ende gekommen ist. Man überlässt den Apparat darauf etwa zwei Stunden sich selbst, damit das Quecksilber sich absetzt und das entwickelte Stickoxydgas die Temperatur der umgebenden Luft annimmt. Um das abgesperrte Gasvolum unter den herrschenden Atmosphärendruck zu setzen, schichtet man auf das Quecksilber des Steigrohres so viel von einem erkalteten Gemisch aus drei Volumen Wasser und vier Volumen concentrirter Schwefelsäure, dass in dem calibrirten Zersetzungsrohr *c* und in dem Steigrohr *d* die über dem Quecksilber stehenden Flüssigkeitssäulen genau gleich hoch sind. Alsdann zieht man das Steigrohr *d* so weit in die Höhe, dass die Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen in beiden Schenkeln des U-Rohres genau im gleichen Niveau stehen.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in verunreinigten Nitratlösungen lagert sich zuweilen auf dem Quecksilber ein Niederschlag ab, welcher das Einstellen der Flüssigkeitssäulen in das

gleiche Niveau erschwert. Um zu ermitteln, ob der Druck innerhalb und ausserhalb des Apparates genau gleich ist, stellt man in einem solchen Falle durch Drehen des Zweiwegehahnes vorsichtig die Communication zwischen dem Trichter *b* und dem Zersetzungsrohr *c* her. Die Durchbohrung des Glashahnes ist mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, welche bei gleichem Druck stehen bleibt und bei ungleichem Druck steigt oder sinkt. Je nachdem die eine oder andere Erscheinung eintritt, lässt man das Steigerohr *d* an seinem Platz oder hebt bezw. senkt es noch etwas.

Bei einiger Uebung gelingt es, von vornherein das Gleichgewicht herzustellen. Sobald die oberen Enden der Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen sich in genau gleichem Niveau befinden, liest man das Volum des entwickelten Stickoxyds, die Temperatur an einem neben dem Apparat aufgehängten Thermometer, sowie den Barometerstand ab und reducirt das abgelesene Gasvolum nach der Formel:

$$V^1 = \frac{V \cdot B \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)},$$

wobei V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern und t die abgelesene Temperatur bezeichnet auf V^1, d. h. das Volum bei 0^0 und 760 mm Barometerstand.

Die Tension des Wasserdampfes hat man in diesem Falle nicht zu berücksichtigen, da die Schwefelsäure concentrirt genug ist, um die Verdampfung des anwesenden Wassers in das Stickoxydgas zu verhindern.

Multiplicirt man die durch V^1 ausgedrückten Cubikcentimeter Stickoxyd mit 2,413, so erhält man die denselben entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5); dividirt man diese durch die Anzahl „100 ccm Wasser", welche zum Versuch verwandt worden ist, so resultiren die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Beispiel.

300 ccm Wasser Nr. XXX., auf obige Weise behandelt, lieferten, bei 752 mm Barometerstand und $15{,}2^0$, 7,3 ccm Stickoxyd.

V^1 ist daher

$$= \frac{7{,}3 \cdot 752 \cdot 273}{760 \cdot (273 + 15{,}2)} = 6{,}84 \text{ ccm}.$$

Dieselben entsprechen

$$6,84 \times 2,413 = 16,50 \text{ mg Salpetersäure.}$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{16,50}{3} = 5,50 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

4. Methode von Marx-Trommsdorff[1]).

Diese Methode ist eine volumetrische und beruht, wie schon bemerkt, auf dem Messen der oxydirenden und entfärbenden Einwirkung, welche die in dem stark mit concentrirter Schwefelsäure versetzten heissen Wasser befindliche Salpetersäure auf Indigolösung ausübt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter der Indigolösung und die in den geprüften Nitratlösungen vorhandenen Mengen Salpetersäure sind nur dann proportional, oder mit anderen Worten: die Reaction verläuft nur dann gleichmässig, wenn die Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende des Versuches möglichst wenig von einander abweichen. Da aber bei der Titrirung das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser und Salpetersäure und damit die Temperatur und Concentration sich in jedem Augenblicke ändern, so ist ohne Weiteres klar, dass eine Titrirung der Salpetersäure mit Indigolösung nur innerhalb enger Grenzen ausgeführt werden kann, und dass es nothwendig ist, dieselbe in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

Man versetzt 25 ccm des zu prüfenden Wassers schnell mit 50 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch erwärmt sich von selbst so stark, dass jedes weitere Erhitzen von aussen unnöthig ist. Darauf lässt man unter Umschütteln und ohne Verzug von einer verdünnten Indigolösung so viel hinzufliessen, dass die Flüssigkeit dadurch bläulichgrün gefärbt erscheint. Bei einem zweiten, sonst genau ebenso angestellten Versuche fügt man die auf diese Weise ermittelte ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung fast vollständig auf einmal hinzu und titrirt alsdann wieder bis zur Grünfärbung. Man verbraucht zum zweiten Male meist etwas mehr Indigolösung und verbessert dadurch einen Fehler, welcher bei dem Vorversuche durch zu langsames Manipu-

---

[1]) Siehe Marx, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1868), VII, 412, und Trommsdorff, Zeitschr. f. analyt. Chemie (1870), IX, 171.

liren entstanden sein kann. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen mit Hülfe einer Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden; man wählt eine solche Concentration, dass 6 bis 8 ccm der Indigolösung einem Milligramm Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung mit 4 multiplicirt und das Product durch die Anzahl Cubikcentimeter dieser Lösung, welche 1 mg Salpetersäure anzeigt, dividirt, so erhält man die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Enthält ein Wasser in 25 ccm mehr als 3 oder höchstens 4 mg Salpetersäure, so muss man es mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser entsprechend verdünnen, ehe man die endgültige Bestimmung darin ausführt; das hierbei gewonnene Resultat ist mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Die blaugrüne Färbung, durch welche die beendigte Zersetzung der Salpetersäure angezeigt wird, rührt von einigen im Ueberschuss hinzugesetzten Tropfen Indigolösung her. Da die Oxydationsproducte des Indigos nicht farblos, sondern bräunlichgelb sind, so ist ein scharfes Erkennen der Endreaction nicht immer leicht. Die Menge dieser Oxydationsproducte nimmt mit der Menge der zersetzten Salpetersäure zu; die überschüssige Menge der Indigolösung muss dagegen stets gering und nahezu dieselbe bleiben. Die die Endreaction bezeichnenden Farbentöne werden daher etwas verschiedene sein, je nachdem man viel oder wenig Indigo durch Salpetersäure oxydirt hat. Diese Verschiedenheiten sind bei den eng gezogenen Grenzen, innerhalb welcher diese Bestimmung so wie so nur ausführbar ist, sehr geringe; nichtsdestoweniger thut man gut, wiederholt Versuche mit reinen Salpeterlösungen, welche in 25 ccm bestimmte und verschiedene Mengen Salpetersäure (0,5 bis 4 mg) enthalten, auszuführen, ehe man zu der Prüfung natürlicher Wässer schreitet.

Beispiele.

Bei den folgenden Versuchen kam eine Indigolösung in Anwendung, von welcher 8 ccm zur Zersetzung von 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) erforderlich waren.

1) 25 ccm Wasser Nr. XXVII., mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 18,4 ccm der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{18,4 \times 4}{8} = 9,2 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

2) 25 ccm Wasser Nr. XXVIII., mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 34,0 ccm der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{34,0 \times 4}{8} = 17,0 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

3) 25 ccm Wasser Nr. XXIX., mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt, gebrauchten 3,2 ccm der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{3,2 \times 4}{8} = 1,6 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

Gleichzeitig anwesende, leicht zersetzliche organische Substanzen beeinflussen die Resultate der Indigotitrirung, da die vorhandene Salpetersäure auch auf diese, also nicht mehr ausschliesslich auf Indigolösung oxydirend einwirkt; man erhält dadurch ein mehr oder weniger zu niedriges Resultat.

Finden sich derartige Körper in einem Wasser, und das ist bei einer grossen Anzahl stark verunreinigter Brunnenwässer der Fall, so müssen sie, wenn man die Salpetersäure nach Marx-Trommsdorff bestimmen will, vorher durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganats (übermangansauren Kaliums) zerstört werden. Man verbindet dann die Bestimmung der Salpetersäure zweckmässig mit der Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers (Bestimmung der organischen Substanzen); die letztere geht der ersteren voran.

Man verfährt genau, wie wir dies in dem bezeichneten Capitel beschrieben haben, wendet also 100 ccm des zu prüfenden Wassers zu einem Versuche an. Nach beendigter Oxydation lässt man erkalten, was eventuell durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, und spült die Flüssigkeit vorsichtig in eine 150 ccm-Maassflasche. Schliesslich füllt man mit reinem destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und wendet 25 ccm des oxydirten und auf angegebene Weise verdünnten Wassers zur Titrirung mit Indigolösung an.

Multiplicirt man die hierbei verbrauchten Cubikcentimeter Indigolösung mit 6 und dividirt man das erhaltene Product durch die Anzahl Cubikcentimeter Indigolösung, welche 1 mg Salpetersäure anzeigt, so resultiren die in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden Theile Salpetersäure (N_2O_5).

Beispiele.

Auch bei den folgenden Versuchen wandte man eine Indigolösung an, von welcher 8 ccm durch 1 mg Salpetersäure oxydirt wurden.

1) 100 ccm Wasser Nr. XXVII. wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt.

25 ccm des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 12,6 ccm der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{12{,}6 \times 6}{8} = 9{,}45 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

2) 100 ccm Wasser Nr. XXXVIII. wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt.

25 ccm des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 23,1 ccm der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{23{,}1 \times 6}{8} = 17{,}32 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

3) 100 ccm Wasser Nr. XXXIX. wurden in der erwähnten Weise oxydirt und nach dem Erkalten mit salpetersäurefreiem destillirtem Wasser bis zu 150 ccm verdünnt.

25 ccm des oxydirten und verdünnten Wassers gebrauchten 2,2 ccm der obigen Indigolösung.

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$\frac{2{,}2 \times 6}{8} = 1{,}65 \text{ Theile Salpetersäure } (N_2O_5).$$

Bemerkungen zu den Salpetersäurebestimmungen.

Stickoxyd ist nahezu, aber nicht vollständig unlöslich in verdünnter Natronlauge. Die Ergebnisse der Schulze-Tiemann'schen und Schlösing-Reichardt'schen Methode fallen aus diesem Grunde etwas zu niedrig aus. Der dieser Quelle entstammende Fehler ist so unbedeutend, dass er im Allgemeinen vernachlässigt werden darf. Gleichwohl empfiehlt es sich, bei der Methode von Schulze-Tiemann nicht unnöthig lange mit dem Ablesen des Stickoxydvolums zu warten, sowie nach Ueberführung des Eudiometers in den Glascylinder häufiges Schütteln zu vermeiden. In der Regel genügen 20 Minuten, damit das abgesperrte Stickoxyd die Temperatur des umgebenden Wassers annehme.

Wie bereits bei der Beschreibung der Methode von Schulze-Tiemann erwähnt wurde, mischen sich dem entwickelten Stickoxyd Spuren von Stickstoff bei, wenn die angewandten Reagentien (Salzsäure und Eisenchlorürlösung) nicht völlig luftfrei sind. Der dadurch veranlasste Fehler erhöht die Resultate dieses Verfahrens etwas, ist indessen unter normalen Verhältnissen zu unbedeutend, als dass man demselben besonders Rechnung zu tragen braucht.

Bei der Methode von Schulze-Tiemann wirken die beiden im Vorstehenden erwähnten sehr geringen Fehler ausserdem einander entgegen, gleichen sich also bis zu einem gewissen Grade aus, was dazu beiträgt, dass das endgültige Versuchsergebniss dadurch kaum beeinflusst wird.

Von grösster Bedeutung ist es sowohl bei der Methode von Schulze-Tiemann als auch bei dem Verfahren von Schlösing-Reichardt, dass die dabei in Anwendung kommenden Apparate vollständig luftdicht schliessen. Bei der Erzeugung des Vacuums im Zersetzungskolben wird Luft durch die kleinsten Oeffnungen begierig eingesogen. Wenn das mit Wasserdämpfen gemischte Stickoxyd mit Luft in Berührung kommt, so wird ein von dem Sauerstoffgehalt der eingedrungenen Luft abhängiger Antheil des entwickelten Stickoxyds zu Salpetersäure verdichtet, was bei beiden Methoden Verluste zur Folge hat. Das Ergebniss der Schulze-Tiemann'schen Methode wird in einem solchen Falle ausserdem dadurch gefälscht, dass der Stickstoffgehalt der eingedrungenen Luft sich dem nicht umgewandelten Stickoxyd beimischt.

Um festzustellen, ob Apparate und Reagentien bei den Verfahren von Schulze-Tiemann und Schlösing-Reichardt den

zu stellenden Anforderungen entsprechen, ist es zweckmässig, einige Versuche blind auszuführen, d. h. dabei die Apparate mit vollständig nitratfreiem Wasser zu beschicken. Es dürfen dabei nicht nennenswerthe Mengen eines permanenten Gases entbunden werden.

Die Resultate der Methoden von Schulze-Tiemann und Schlösing-Reichardt werden durch andere mineralische oder organische Verbindungen, welche gleichzeitig mit Nitraten in dem zu untersuchenden Wasser vorkommen, nicht beeinflusst.

Wir haben bereits angeführt, auf welche Weise die störende Einwirkung leicht zersetzbarer organischer Körper sich bei der Indigotitrirung am geeignetsten beseitigen lässt. Die Schärfe der Reaction von Salpetersäure auf Indigolösung wird durch geringe Mengen in der Lösung ebenfalls vorhandener Chloride bedeutend gesteigert, so dass die kleinsten Spuren von Salpetersäure in diesem Falle noch entfärbend auf die entsprechenden Mengen von Indigolösung einwirken. Die in den natürlichen Wässern gewöhnlich vorkommenden Chloride üben daher einen günstigen Einfluss bei der Ausführung des Verfahrens von Marx-Trommsdorff aus.

Die bei der Salpetersäurebestimmung in drei Wässern durch die verschiedenen Methoden ermittelten und bereits angeführten Werthe sind hierunter zum Vergleich zusammengestellt:

Theile Salpetersäure (N_2O_5) in 100 000 Theilen Wasser.

	Nach Schulze-Tiemann		Nach Schlösing-Reichardt		Durch Indigotitrirung	
	Zum Versuch angewandte Probe		Zum Versuch angewandte Probe		vor der Oxyd.	nach der Oxyd.
Wasser Nr. XXVII.	200 ccm	9,61	300 ccm	9,18	9,20	9,45
„ „ XXVIII.	„	16,87	„	16,56	17,00	17,32
„ „ XXIX.	„	2,28	„	1,85	1,60	1,65

Um zu prüfen, ob grössere Mengen organischer Verunreinigungen weder störend bei der Schulze-Tiemann'schen, noch bei der Schlösing-Reichardt'schen Methode einwirken, und um zu ermitteln, welchen Einfluss sie auf die Resultate des Marx-Trommsdorff'schen Verfahrens ausüben und in wie weit derselbe sich durch vorherige Oxydation der organischen Substanzen mittelst Kaliumpermanganats beseitigen lässt, sind die folgenden Versuche angestellt worden:

Mit Hülfe 1) einer reinen Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt, 2) einer Caramellösung, welche im Liter die 1 g Rohr-

Lösung enthaltend in 100 ccm			Nach Schulze-Tiemann			Nach Schlösing-Reichardt			Durch Titriren mit Indigolösung			
Verunreinigungen	Milligramme N_2O_5	Milligramme $KaMnO_4$ zur Oxydation erforderlich	Zum Versuch angewandte Probe	Gefundene Milligramme N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Zum Versuch angewandte Probe	Gefundene Milligramme N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Vor der Oxydation gefundene Milligramme N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5	Nach d. Oxydation gefundene Milligramme N_2O_5 in 100 ccm	Procente der vorhandenen N_2O_5
10 ccm Caramellösung . .	8	8,2	200 ccm	8,12	101,5	200 ccm	6,83	85,3	6,00	75	6,93	86,6
5 „ „ . .	11	4,1	300 „	10,81	98,3	300 „	10,98	99,8	9,15	83,2	9,75	88,7
1 „ Eiweisslösung . .	7	2,1	100 „	7,01	100,1	300 „	5,51	78,7	6,80	97,1	7,20	102,8
4 „ Harnlösung	3	17,6	100 „	3,03	101,0	600 „	2,82	94,0	0,50	16,6	2,00	66,6
1 „ „	16	4,4	100 „	15,92	99,5	300 „	15,39	96,2	15,50	96,9	15,90	99,3

zucker entsprechende Menge Caramel enthielt, 3) einer Eiweisslösung, welche durch Auflösen eines Hühnereiweisses in 1 Liter destillirten Wassers erhalten worden war, und 4) einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, wurden, nachdem man in den drei zuletzt erwähnten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von Salpetersäure nachgewiesen hatte, verunreinigte Salpeterlösungen dargestellt, welche bestimmte Mengen sowohl von der Salpetersäure, als auch von den Verunreinigungen enthielten. Bei der Prüfung der verunreinigten Lösungen nach den verschiedenen Methoden wurden die aus vorstehender Tabelle ersichtlichen Resultate erhalten.

Um den Grad der Verunreinigung noch weiter zu veranschaulichen, haben wir unter Columne 3 von links auch die Milligramme Kaliumpermanganat angeführt, welche zur Oxydation der in 100 ccm der Lösungen vorhandenen organischen Substanzen erforderlich waren; die Oxydation geschah nach dem später beschriebenen Kubel'schen Verfahren (Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers).

Aus den vorstehend angeführten Zahlen geht hervor, dass das Schulze-Tiemann'sche Verfahren bei der Wasseranalyse die genauesten Resultate liefert; der nach Schlösing-Reichardt ermittelte Salpetersäuregehalt des Wassers ist aus den oben erläuterten Gründen fast immer unbedeutend zu niedrig und die nach Marx-Trommsdorff festgestellten Werthe sind ungenaue, wenn das geprüfte Wasser bedeutende Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen enthielt. Der nachtheilige Einfluss der letzteren lässt sich einigermaassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation des verunreinigten Wassers mittelst Chamäleonlösung beseitigen. Die directe Titrirung des Wassers mit Indigolösung ist jedoch für eine annähernde Bestimmung der in demselben enthaltenen Salpetersäure ausreichend und wird, wie bereits früher erwähnt, mit Vortheil angewendet, um die für die Ausführung der genaueren Methoden erforderlichen Mengen des zu prüfenden Wassers festzustellen.

Die vorstehenden Versuche hat der eine von uns vor einer Reihe von Jahren ausgeführt; dieselben sind bereits in der zweiten Auflage dieses Werkes abgedruckt.

Unter den Methoden der Salpetersäurebestimmung sind zumal diejenigen, welche auf der unter der Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür erfolgenden Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd beruhen, im Verlauf der letzten fünfzehn Jahre vielfach geprüft und ihre Vorzüge und Nachtheile erörtert worden. Wir

verweisen diejenigen, welche sich für diesen Gegenstand näher interessiren, auf die unten citirten Abhandlungen [1]).

Man hat vorgeschlagen, bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann den Zersetzungskolben ganz aus Glas zu construiren und die erforderlichen Ab- bezw. Zuleitungsröhren in eine aufgeschliffene Glashaube einzuschmelzen. Dieser Vorschlag ist nach unserer Ansicht nicht praktisch, weil es schwer ist, einen Kolben zu beschaffen, dessen aufgeschliffene Glashaube längere Zeit vollständig luftdicht hält und weil der ganz aus Glas gefertigte Zersetzungskolben theurer als der von uns empfohlene Zersetzungskolben ist, durch Bruch also im ersteren Falle grössere Unkosten als im letzteren Falle entstehen.

Von verschiedenen Seiten und zu verschiedenen Zeiten ist vorgeschlagen worden, bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann die Entbindung des Stickoxyds dadurch zu fördern, dass man im Verlauf des Versuches von Zeit zu Zeit Kohlensäure in den Zersetzungskolben eintreten lässt. Der dadurch erzielte Vortheil ist ein minimaler, und von einer günstigen, das Uebertreiben der letzten Reste des Stickoxyds erleichternden Wirkung der Kohlensäure kann überhaupt erst gegen Ende des Versuches, wenn die Eisenchlorürlösung anfängt fest zu werden und die Entwickelung von Wasser- und Salzsäuredämpfen nachlässt, die Rede sein. Man darf auch bei Anwendung von Kohlensäure das Erhitzen, zumal wenn grössere Mengen organischer Substanzen zugegen sind, nicht ungebührlich lange fortsetzen, da bei der alsdann stattfindenden Zersetzung der vorhandenen organischen Substanzen indifferente Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe u. s. f., entstehen können.

Nach unseren Erfahrungen erzielt man dieselbe Wirkung wie bei dem Nachspülen mit Kohlensäure, wenn man die Operation in der früher empfohlenen Weise kurze Zeit unterbricht und von Neuem im Inneren des Zersetzungskolbens ein partielles Vacuum herstellt.

Es ist ein Nachtheil, dass die Anwendung von Kohlensäure die Einschaltung eines neuen Zuleitungsrohres erfordert, da die Construction des Zersetzungskolbens dadurch complicirt wird. Die zur Verwendung kommende Kohlensäure muss frei von jeder Spur von Luft sein, was bei der von den gewöhnlich benutzten Kohlen-

---

[1]) Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, VI, 384; IX, 24 und 400; XI, 313; XIII, 260; XVI, 265 bezw. 291; XX, 340; XXI, 137; XXII, 20; XXIII, 544, sowie Journ. Chem. Soc., XXXVII, 468; XLI, 345.

säureentwickelungsapparaten gelieferten Kohlensäure nicht immer der Fall ist.

Durch die soeben erörterte Modification des Schulze-Tiemann'schen Verfahrens werden mithin neue Fehlerquellen geschaffen, welche zwar ohne Bedeutung sind, wenn der Versuch von einem besonders eingeübten sorgfältigen Experimentator ausgeführt wird, welche aber die Zuverlässigkeit der von weniger geübten Experimentatoren ermittelten Resultate eher verringern als erhöhen.

R. Warrington[1]) empfiehlt, das Stickoxyd nicht über Natronlauge, sondern über Quecksilber aufzufangen, um den Fehler zu umgehen, welcher sich aus der Löslichkeit des Stickoxyds in Natronlauge ergiebt. Diese Löslichkeit ist aber nach den von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen eine so sehr geringe, dass sie, wie wir bereits hervorgehoben haben, vernachlässigt werden darf, wenn man die in dem vorigen Capitel angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau beobachtet.

Warrington hält es ferner für angezeigt, das Volum des entwickelten Stickoxyds durch Absorption zu bestimmen. Er bewerkstelligt dies entweder durch concentrirte Eisenchlorürlösung oder indem er zu dem im Eudiometer über Quecksilber befindlichen, mit Kohlensäure gemengten Stickoxyd zunächst Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure, alsdann Sauerstoff zur Umwandlung des Stickoxydgases in flüssige Salpetersäure bezw. Kaliumnitrat treten lässt und den Ueberschuss des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure fort nimmt. Soweit es sich in diesem Vorschlage um eine Controle des Verfahrens von Schulze-Tiemann handelt, haben wir dagegen keinerlei Einwand zu erheben; wir halten es aber für unnöthig, diese Controle bei jedem Versuche eintreten zu lassen. Nachdem wir uns durch blinde, mit nitratfreien Wässern angestellte Versuche überzeugt hatten, dass Reagentien und Apparate den zu stellenden Anforderungen entsprachen, haben wir häufig das aus stark verunreinigten nitrathaltigen Wässern erhaltene Stickoxyd auf seine Absorbirbarkeit durch Eisenoxydulsalzlösungen geprüft und dabei in maximo aus ca. 20 ccm Stickoxyd 0,2 ccm eines nicht absorbirbaren Gases erhalten, welche bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann einer fälschlichen Erhöhung des Resultates um ca. 0,5 mg Salpetersäure entsprechen würden. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, dass die letzten mit Stickstoff gemengten Reste von Stickoxyd, wie auch Warrington[2]) hervor-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. XXXVII, 468 und XLI, 345. [2]) loc. cit.

hebt, von Ferrosalzlösungen nur äusserst schwierig aufgenommen werden und dass demnach die obigen 0,2 ccm Gas nicht frei von Stickoxyd sind. Ferner gehen Nitrite unter der Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure nicht ganz so glatt wie Nitrate in Stickoxyd über, und halten wir es nicht für völlig ausgeschlossen, dass bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann Spuren von Nitraten bis zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt werden, wenn im Verlauf des Versuchs sich vorübergehend kleine Mengen von Nitriten aus den Nitraten bilden. Der Fehler, welcher diesen Quellen möglicher Weise entstammt, ist jedoch bei der Wasseranalyse keinenfalls irgendwie erheblich; wir sind demselben daher nicht weiter nachgegangen.

Die angeführten Gründe haben uns verhindert, die erörterten Modificationen des Verfahrens von Schulze-Tiemann, bezw. der ursprünglichen Schlösing'schen Methode, für die Zwecke der Wasseranalyse zu empfehlen.

Bei der Methode von Schulze-Tiemann wird das Stickoxyd neuerdings vielfach in einem u-förmigen Eudiometer, anstatt, wie in der Fig. 13 angegeben, in einem gewöhnlichen, aus einer einzigen calibrirten Glasröhre bestehenden Eudiometer aufgefangen. Die u-förmigen Eudiometer, deren man sich zu dem Ende bedient, sind sämmtlich nach dem Princip des von K. Zulkowsky[1]) für die Zwecke der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung empfohlenen Azotometers construirt. Der Bug des u-förmigen Eudiometers besteht aus einem Kautschukschlauch, so dass man jeden der beiden Schenkel in jede beliebige Lage bringen kann. Der calibrirte Schenkel ist zweckmässig ausgezogen und der ausgezogene Theil durch einen Glashahn verschliessbar, so dass man in der Lage ist, darin aufgefangenes Gas jeder Zeit austreten zu lassen. Am unteren Ende des calibrirten Schenkels ist ein Gaszuleitungsröhrchen eingeschmolzen, über welches man einen mit Quetschhahn versehenen dünnen Kautschukschlauch streift. Der obere Theil des offenen Schenkels ist häufig kugelförmig erweitert, um bequem die Flüssigkeit aufzunehmen, welche durch grössere Mengen irgend eines Gases aus dem geschlossenen calibrirten Schenkel verdrängt wird.

Senkt man den offenen Schenkel des u-förmigen Eudiometers so weit, dass das Niveau der darin vorhandenen Flüssigkeit sich unterhalb der Gaszuleitungsröhre des calibrirten Schenkels befindet, so wird, wenn man mit letzterer irgend einen Apparat

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. (1880), XIII, 1096 und Liebig's Annalen CLXXXII, 296.

verbindet, darin entwickeltes Gas beim Oeffnen des Quetschhahnes angesogen und ist so leicht in den calibrirten Schenkel des u-förmigen Endiometers überzuführen.

Wenn man bei der Methode von Schulze-Tiemann das u-förmige Endiometer mit 10procentiger ausgekochter Natronlauge füllt und, nachdem die Luft aus dem Zersetzungskolben *A* (siehe Fig. 13, S. 170) auf die früher angegebene Weise vollständig entfernt worden ist, das Gasableitungsrohr des Kolbens *A* mit dem voll Wasser gespritzten Kautschukschlauch des am u-förmigen Eudiometer befindlichen Gaszuleitungsrohres unter sorgfältigem Ausschluss der atmosphärischen Luft verbindet, den offenen Schenkel des Eudiometers ausreichend senkt und im Uebrigen, wie früher angegeben, operirt, so bietet die Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in den calibrirten Schenkel des u-förmigen Eudiometers keinerlei besondere Schwierigkeiten dar. Nachdem der Apparat vollständig erkaltet ist, bringt man die Natronlauge in beiden Schenkeln des Eudiometers in das gleiche Niveau und liest so unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei der jeweiligen Zimmertemperatur das Volum des entwickelten Stickoxyds ab. Die Berechnung geschieht nach der S. 173 gegebenen Vorschrift.

Bei dem Uebertreiben des Stickoxyds durch heisse Wasserdämpfe wird der calibrirte Schenkel des u-förmigen Eudiometers leicht zertrümmert und immer stark erwärmt. Man muss, damit ein genügender Ausgleich zwischen den Temperaturen der Natronlauge, des abgesperrten Gases und der Luft im Versuchszimmer eintrete, den Apparat mehrere Stunden stehen lassen, bevor man das Stickoxydvolum ablesen kann. Ferner hat man zu berücksichtigen, dass die Tension der 10procentigen Natronlauge zwischen 10° und 24° um mindestens 1 bis 1,5 mm geringer als die Tension des Wassers ist.

Die angeführten, mindestens unbequemen Verhältnisse haben uns verhindert, bei der Methode von Schulze-Tiemann die allgemeine Anwendung eines u-förmigen, an Stelle eines gewöhnlichen Eudiometers zu empfehlen.

Wir haben in letzterer Zeit neben dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren und den vorgeschlagenen Modificationen desselben bei Wasseranalysen besonders die Methode von Crum-Lunge in Anwendung gebracht und uns bemüht, durch vergleichende Versuche festzustellen, was die verschiedenen Methoden leisten, wenn sie von geschickten, aber nicht besonders darauf eingeübten Experimentatoren gehandhabt werden.

Das Verfahren von Crum-Lunge hat den Nachtheil, dass die auf Nitrate zu untersuchenden Wässer dabei auf ein sehr geringes Volum einzudampfen sind und dass die in den Wässern vorhandenen Chloride vor Ausführung der Salpetersäurebestimmung behufs Entfernung des Chlors zersetzt werden müssen. Im Uebrigen gestaltet sich die Ausführung des Versuches bei dem Verfahren von Crum-Lunge entschieden einfacher als bei den Methoden von Schulze-Tiemann oder Schlösing-Reichardt.

Wir theilen im Folgenden die Resultate mit, welche die in dem Berliner ersten chemischen Universitätslaboratorium ausgeführten einschlägigen Versuche geliefert haben, indem wir ausdrücklich bemerken, dass die Genauigkeit der Versuchsergebnisse sich durch besondere Einübung unzweifelhaft noch etwas würde haben steigern lassen.

Wir beginnen mit reinen Salpeterlösungen, deren Untersuchung zu den nachstehenden Zahlen führte:

jedem rsuche irden 0 ccm peter- ng an- vendet ialtend Illi- amme $_2O_5$	Gefunden nach Schulze-Tiemann						Gefunden nach Crum-Lunge im Nitrometer	
	nach dem beschriebenen Verfahren		im Apparat mit aufgeschliffener Glashaube		unter Anwendung von Kohlensäure zum Uebertreiben des entwickelten Stickoxyds			
	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
5	4,63	92,6	—	—	—	—	4,46	89,2
5	4,68	93,6	—	—	—	—	4,39	87,8
5	4,63	92,6	4,01	80,2	4,6	92,0	4,1	82,0
10	9,48	94,8	—	—	—	—	8,91	89,1
10	9,53	95,3	—	—	—	—	8,68	86,8
10	9,57	95,7	8,26	82,6	9,39	93,9	9,20	92,0
20	19,51	97,75	—	—	—	—	18,41	92,05
20	19,56	97,8	—	—	—	—	18,55	92,75
20	19,43	97,15	—	—	—	—	18,62	93,1
20	19,58	97,9	—	—	—	—	18,61	93,05
20	19,51	97,55	16,54	82,7	19,3	96,5	18,6	93,0
20	19,39	96,95	17,02	85,1	19,28	96,4	18,8	94,0

Man sieht aus diesen Zahlen alsbald, dass das Verfahren von Crum-Lunge etwas niedrigere Resultate als die Methode von

Schulze-Tiemann liefert. Die nach der zuletzt genannten Methode in dem Apparat mit aufgeschliffener Glashaube ausgeführten Versuche haben erheblich zu niedrige Resultate gegeben, weil der betreffende, zum Zweck der Prüfung der Methode eigens bestellte Apparat nach kurzem Gebrauch nicht mehr vollständig schloss. Wir theilen die betreffenden Versuchsergebnisse gleichwohl mit, um von Neuem darzuthun, dass es bedenklich für den Chemiker ist, sich ohne Noth in ein Abhängigkeitsverhältniss zum Mechaniker zu begeben.

Die Zuleitung von reiner, selbstverständlich auf Abwesenheit von Luft besonders geprüfter Kohlensäure bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann hat, wie ersichtlich, bei den obigen Versuchen eher einen nachtheiligen als günstigen Einfluss ausgeübt.

Um den Einfluss vorhandener organischer Verunreinigungen zu prüfen, wurden reine Kaliumnitratlösungen 1) mit einer Eiweisslösung, welche ein Hühnereiweiss im Liter enthielt, 2) mit einer Caramellösung, welche im Liter die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, und 3) mit einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen nitratfreien Menschenharns und destillirten Wassers bestand, verunreinigt und alsdann nach den Methoden von Schulze-Tiemann und Crum-Lunge untersucht. Es ergaben sich dabei die folgenden Zahlen:

Zu jedem Versuch wurden 200 ccm einer Salpeterlösung angewendet, enthaltend		Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
Milligramme N_2O_5	Verunreinigung	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	10 ccm Eiweisslösung	9,43	94,3	8,53	85,3
20	10 „ „	19,5	97,5	17,57	87,85
10	10 „ Caramellösung	9,51	95,1	4,36	43,6
20	10 „ „	19,62	98,1	13,31	66,55
20	10 „ Harnlösung	19,82	99,1	28,23	141,15
20	2 „ „	19,68	98,4	24,45	122,25

Die angewandten organischen Verunreinigungen haben, wie ersichtlich, nicht die Ergebnisse des Schulze-Tiemann'schen

Verfahrens, in sehr ausgesprochener Weise aber die Resultate der Crum-Lunge'schen Methode beeinflusst und je nach ihrer Natur bewirkt, dass die nach Crum-Lunge festgestellten Zahlen bald zu hoch, bald zu niedrig ausgefallen sind. Dieser Befund ist keineswegs überraschend, da bei der Methode von Crum-Lunge concentrirte Schwefelsäure in Anwendung kommt. Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass die Einwirkung von Salpetersäure auf die verschiedensten Arten der organischen Materie durch die gleichzeitige Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure sehr wesentlich gefördert wird. Das ist auch der Grund, wesshalb bei der Methode von Marx-Trommsdorff organische Verunreinigungen einen so nachtheiligen Einfluss ausüben.

Wenn bei dem Verfahren von Crum-Lunge vor Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd das Chlor des vorhandenen Chlornatriums u. s. f. nicht als Chlorsilber abgeschieden wird, so bedeckt sich das Quecksilber im Zersetzungsrohr mit einem weissen, zum grössten Theil aus Calomel bestehenden Niederschlage, welcher das Einstellen der Quecksilber- und Schwefelsäuresäulen im Nitrometer erschwert. Im Uebrigen üben die Chloride bei der Methode von Crum-Lunge einen nachtheiligen Einfluss nicht aus, so lange nicht gleichzeitig auch organische Substanzen in dem zu untersuchenden Wasser zugegen sind. Es geht das aus den nachstehenden Versuchen hervor:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm einer Salpeterlösung angewendet, enthaltend		Gefunden nach Crum-Lunge	
Milligramme N_2O_5	Milligramme NaCl	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	10	9,65	96,5
10	10	9,92	99,2
10	30	10,12	101,2
20	30	20,12	101,1

Die Resultate des Crum-Lunge'schen Verfahrens werden dagegen ganz unzuverlässig, wenn man nach dieser Methode die Salpetersäure in einem Wasser bestimmt, welches neben Chloriden

grössere Mengen organischer Substanzen enthält. Wir haben daher die ursprünglich von Frankland und Armstrong gegebene Vorschrift beibehalten, welche auf Entfernung des Chlors vor Umwandlung der Nitrate in Stickoxyd abzielt.

Um zu ermitteln, welche Resultate mittelst des Crum-Lunge'schen Verfahrens unter ungünstigen Verhältnissen bei der Analyse von mit organischen Stoffen stark, aber natürlich verunreinigtem Wasser erhalten werden, haben wir uns Salpeterlösungen von bestimmtem Gehalt aus dem von Nitraten und Nitriten völlig freien Wasser eines in Berlin fliessenden Abzugsgrabens und reinem Kaliumnitrat dargestellt und darin nach Schulze-Tiemann und Crum-Lunge die Salpetersäure bestimmt. Um den Grad der Verunreinigung des obigen Abzugswassers mit organischen Substanzen zu kennzeichnen, führen wir an, dass 100 000 Theile des betreffenden Wassers 33 Theile Kaliumpermanganat reducirten. Die bei den Salpetersäurebestimmungen erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Zu jedem Versuche wurden 200 ccm der verunreinigten Salpeterlösung angewendet, enthaltend Milligramme N_2O_5	Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge	Milligramme N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Menge
10	9,51	95,1	8,83	88,3
10	9,52	95,2	8,79	87,9
10	9,49	94,9	9,01	90,1
10	9,52	95,2	9,10	91,0

Die angeführten Zahlen zeigen, dass unter den obigen, der Wirklichkeit völlig angepassten Verhältnissen die Ergebnisse des Crum-Lunge'schen Verfahrens allerdings immer mehr als die Resultate der Schulze-Tiemann'schen Methode hinter den thatsächlich vorhandenen Nitratmengen zurückbleiben, indessen keineswegs so unzuverlässig sind, wie nach den mit den künstlich verunreinigten Nitratlösungen gemachten Erfahrungen erwartet werden durfte.

Um die Anwendbarkeit des Crum-Lunge'schen Verfahrens bei der Wasseranalyse noch weiter zu prüfen, haben wir schliesslich auch ein nitrathaltiges Brunnenwasser wiederholt nach Schulze-Tiemann und Crum-Lunge untersucht, wobei sich folgende Zahlen ergeben haben:

Zum Versuch angewendete Menge von Wasser Nr. XXXI.	Gefunden nach Schulze-Tiemann		Gefunden nach Crum-Lunge	
	Milligramme N_2O_5	= Theile N_2O_5 in 100000 Theilen Wasser	Milligramme N_2O_5	= Theile N_2O_5 in 100000 Theilen Wasser
500 Cubikcentimeter	38,1	7,62	33,6	6,72
500 "	37,8	7,56	34,0	6,80
250 "	18,8	7,52	16,0	6,40

Das nach dem Crum-Lunge'schen Verfahren erhaltene Stickoxyd ist von uns des Oefteren auf seine Reinheit geprüft worden; wir haben dasselbe gewöhnlich nur unbedeutend, bei vergleichenden Versuchen aber immer etwas stärker verunreinigt gefunden, als das nach der Methode von Schulze-Tiemann erzeugte Stickoxyd. Erheblichere Mengen von Stickstoff mischen sich bei dem Crum-Lunge'schen Verfahren dem Stickoxyd bei, wenn die auf Nitrate zu untersuchenden Flüssigkeiten Ammoniak oder leicht zersetzbare Ammoniakabkömmlinge, wie Harnstoff, Harnsäure u. s. f., enthalten.

Die neuerdings angestellten, auf den vorstehenden Blättern erörterten Versuche bestätigen wiederum, dass die Schulze-Tiemann'sche Methode von organischen Stoffen nicht beeinflusst wird und Resultate liefert, welche nur unbedeutend hinter der Wirklichkeit zurückbleiben, auch wenn die Methode bei der Wasseranalyse von Experimentatoren gehandhabt wird, welche sich darauf nicht längere Zeit besonders eingeübt haben.

Aus den betreffenden Versuchen geht ferner hervor, dass das Verfahren von Crum-Lunge etwas niedrigere, im Uebrigen aber, zumal bei der Wasseranalyse, zuverlässige Resultate liefert, so lange der Gehalt der zu untersuchenden nitrathaltigen Wässer an organischen Stoffen kein aussergewöhnlich hoher ist, dass aber der An-

wendung des Crum-Lunge'schen Verfahrens auf Lösungen, welche neben Nitraten grössere Mengen organischer Stoffe enthalten, gewichtige Bedenken entgegenstehen.

Ein modificirtes Verfahren der Salpetersäuretitrirung mit Indigolösung hat vor einigen Jahren J. Mayrhofer[1]) in Vorschlag gebracht, welches wir an dieser Stelle besprechen, weil es in den von A. Hilger im Auftrage der „Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie" herausgegebenen „Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen, Berlin 1885, Verlag von Julius Springer", für die Zwecke der Wasseranalyse besonders empfohlen worden ist.

Mayrhofer verwendet zum Versuch je 5 ccm von den zu prüfenden Nitratlösungen, deren Gehalt an Salpetersäure (HNO_3) zwischen 0,3 bis 6 Theilen in 100 000 Theilen schwanken darf, so dass in den obigen 5 ccm thatsächlich nur 0,015 bis 0,3 mg Salpetersäure (HNO_3) zur Einwirkung auf Indigolösung kommen. Concentrirtere Nitratlösungen werden vor dem Versuch soweit verdünnt, dass ihr Gehalt an Salpetersäure zwischen die soeben bezeichneten Grenzen fällt.

Die Ausführung der Titrirung geschieht wie folgt:

Mayrhofer versetzt 5 ccm der zu untersuchenden Nitratlösung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und lässt im raschen, jedoch noch tropfenweisen Strahl die titrirte, aus reinem Indigo und Schwefelsäure bereitete Indigolösung hinzufliessen. Die letztere ist so gestellt, dass davon 5 ccm gerade genügen, um 5 ccm einer auf die soeben angegebene Weise vorbereiteten Nitratlösung, welche 0,3 mg Salpetersäure (HNO_3), — entsprechend 6 Theilen Salpetersäure in 100 000 Theilen Wasser — enthalten, dauernd blaugrün zu färben.

Mayrhofer findet, dass unter den von ihm innegehaltenen Versuchsbedingungen die verbrauchten Volume der Indigolösung den vorhandenen Mengen Salpetersäure nicht genau proportional sind, sondern dass durch die nachstehend verzeichneten Cubikcentimeter Indigolösung die folgenden Mengen Salpetersäure in den dem Versuch unterworfenen 5 ccm Flüssigkeit angezeigt werden, nämlich durch:

---

[1]) Correspondenzen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. 1884, Augustheft S. 4.

Indigolösung	Salpetersäure (HNO_3)	entsprechend Theilen Salpetersäure (HNO_3) in 100 000 Theilen der Lösung
5 ccm	0,3 mg	6
4,3 „	0,25 „	5
3,6 „	0,2 „	4
2,9 „	0,15 „	3
1,9 „	0,1 „	2
0,9 „	0,05 „	1
0,3 „	0,025 „	0,5
0,1 „	0,015 „	0,3

Mayrhofer hat auch die Zwischenwerthe empirisch ermittelt und das so festgestellte Verhältniss zwischen titrirter Indigolösung und Salpetersäuregehalt in einer Tafel graphisch dargestellt, welche aus den verbrauchten Cubikcentimetern der Indigolösung alsbald die in einem Liter des untersuchten Wassers vorhandenen Milligramme Salpetersäure (HNO_3) ersehen lässt.

Die von Mayrhofer angegebenen Verhältnisszahlen haben wir experimentell geprüft und richtig befunden, aber nur so lange die von diesem Autor vorgeschriebenen Versuchsbedingungen — z. B. Ausführung der Titrirungen in möglichst gleichen Zeiträumen und unter Anwendung von Nitratlösungen, deren Salpetersäuregehalt nur innerhalb der oben bezeichneten Grenzen schwankt; — Zufliessenlassen der titrirten Indigolösung im raschen, aber noch tropfenweisen Strahl, damit ein grösserer Ueberschuss von Indigolösung sich selbst nicht vorübergehend an irgend einer Stelle der Nitratlösung befinden kann u. s. f. — mit peinlichster Sorgfalt innegehalten werden.

Sobald man irgend eine Versuchsbedingung ändert, z. B. eine concentrirte Schwefelsäure benutzt, welche etwas Wasser aus der Luft angezogen hat, gestalten sich die Verhältnisse zwischen den verbrauchten Cubikcentimetern der Indigolösung und den thatsächlich vorhandenen Salpetersäuremengen anders, als in der Mayrhofer'schen Tabelle angegeben, so dass jeder gewissenhafte Experimentator sich entweder längere Zeit auf die Mayrhofer'schen, im Allgemeinen unbequemen Bedingungen einüben oder aber sich für seine Art zu manipuliren und für die von ihm benutzten Reagentien eine eigene Tabelle construiren muss.

Das Gesagte ist leicht verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass die Reaction der Salpetersäure auf Indigo nur dann gleichmässig und gleichartig verläuft, wenn die Bedingungen, unter

denen sie stattfindet, von Anfang bis zu Ende des Versuches möglichst wenig von einander abweichen. Wir haben hierauf bereits bei der Beschreibung der Methode von Marx-Trommsdorff besonders aufmerksam gemacht.

Nun steigt nach den von uns gemachten Beobachtungen die Temperatur beim Vermischen von 5 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur mit 5 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure auf 110 bis 115° und fällt beim Zufliessenlassen von 5 ccm Indigolösung auf 90 bis 95°, während unter den bei der Methode von Marx-Trommsdorff vorgeschriebenen Bedingungen, d. h. beim Vermischen von 25 ccm Wasser mit 50 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure, eine Flüssigkeit von 120 bis 125° erhalten wird, deren Temperatur nicht merklich sinkt, wenn man bei dem Titriren die vorgeschriebene Grenze innehält, d. h. zum Versuch Nitratlösungen benutzt, welche in 25 ccm nicht mehr als 4 mg Salpetersäure enthalten, und wenn man mit einer Indigolösung titrirt, von welcher 6 bis 8 ccm 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) anzeigen.

Wenn man sich die Chemie des Indigos in das Gedächtniss zurückruft und erwägt, in wie mannichfaltig verschiedener Weise, je nach den obwaltenden Bedingungen, Salpetersäure auf Indigo einwirken kann, so ergiebt sich schon aus den soeben angeführten Beobachtungen, dass man auf zuverlässige Resultate im Allgemeinen eher bei dem Marx-Trommsdorff'schen als bei dem Mayrhofer'schen Verfahren rechnen darf.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass bei dem Mayrhofer'schen Verfahren die Salpetersäure thatsächlich nur in 5 ccm der Nitratlösung bestimmt und daraus der Salpetersäuregehalt von einem Liter der Nitratlösung gefolgert wird. Ein jeder bei Ausführung der Titrirung gemachte Beobachtungsfehler erscheint daher um das Zweihundertfache vergrössert in den Angaben der Analytiker. Diese Thatsache wird dadurch nicht aus der Welt geschafft, dass die betreffende Multiplication in der Mayrhofer'schen Tabelle bereits ausgeführt ist.

Bei der Methode von Marx-Trommsdorff wird die Salpetersäure in 25 ccm Wasser bestimmt und daraus der Salpetersäuregehalt von 100 ccm Wasser gefolgert. Ein etwaiger Beobachtungsfehler erscheint daher nur vervierfacht in den analytischen Angaben.

Auch in dieser Beziehung ist daher das Marx-Trommsdorff'sche Verfahren der Methode von Mayrhofer vorzuziehen.

Dagegen verdient hervorgehoben zu werden, dass die Endreaction nach Mayrhofer etwas schärfer als nach Marx-

Trommsdorff zu erkennen ist; auch muss es als ein praktischer Vorzug der Mayrhofer'schen Methode bezeichnet werden, dass zur Ausführung der Titrirungen geringere Mengen von concentrirter Schwefelsäure als bei dem Verfahren von Marx-Trommsdorff erforderlich sind.

Diese Vortheile wiegen aber die erörterten Nachtheile der Mayrhofer'schen Methode nach unserer Ansicht nicht auf; wir haben daher davon Abstand genommen, die letztere für die Zwecke der Wasseranalyse zu empfehlen.

Wir haben, um ein gründliches Urtheil über die Methode von Mayrhofer zu gewinnen, einen gewandten Analytiker veranlasst, sich darauf besonders einzuüben und danach erst vergleichende Versuche mit anderen Verfahren anzustellen. Die vorstehenden Erörterungen stützen sich auf die dabei erhaltenen Resultate, mit deren Wiedergabe im Einzelnen wir dieses Werk nicht beschweren möchten.

Manche Analytiker pflegen die Salpetersäure im Wasser durch Umwandlung in Ammoniak zu bestimmen. Wir versäumen daher nicht, die Gründe zu erörtern, wesshalb dieser Weg nicht angezeigt erscheint.

Unter der Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande bildet sich Ammoniak aus Salpetersäure sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung. Die Umwandlung in saurer Lösung geht indessen so langsam und unvollständig von statten, dass darauf eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure nicht begründet werden kann. Leichter und vollständiger erfolgt die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in alkalischer Lösung. Geeignete Agentien zur Erzeugung des dazu erforderlichen Wasserstoffs sind: Natriumamalgam, Aluminium und Alkalilauge, sowie Zink und Alkalilauge. Bei Benutzung der zuletzt genannten beiden Agentien verläuft die Reduction erheblich schneller, wenn man zu dem Zink ein zweites Metall bringt, welches damit ein galvanisches Element bildet. Von der elektrolytischen Wirkung desselben rührt die Beschleunigung der Reduction her.

Fr. Schulze[1]) hat zuerst vorgeschlagen, das soeben erläuterte Verhalten der Salpetersäure zur quantitativen Bestimmung derselben zu verwerthen.

---

[1]) Chem. Centralblatt, 1861, S. 657 und 833.

Wolf[1]), Harcourt[2]) und Siewert[3]) haben diesen Weg weiter verfolgt und bezügliche Methoden der Salpetersäurebestimmung ausgearbeitet, welche später zwar wiederholt, aber nicht mehr wesentlich modificirt worden sind.

Als Reductionsmittel ist von Schulze ein Zink-Platin-Paar und von den zuletzt genannten Autoren ein aus granulirtem Zink und Eisenfeilen hergestelltes Zink-Eisen-Paar, das eine oder andere in Gegenwart von freiem Alkalimetallhydrat wirkend, empfohlen worden.

Die fein vertheilten Metalle enthalten häufig Verunreinigungen, aus denen sich unter der Einwirkung von Alkalilauge Ammoniak entwickelt. Dieser Uebelstand tritt zumal bei Anwendung von Eisenfeilen ein, worauf vor einiger Zeit A. R. Leeds[4]) aufmerksam gemacht hat. Ein aus dieser Quelle stammender Fehler verdient bei der Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure besondere Beachtung. An Stelle des Zink-Eisen-Paares ist mehrfach auch ein Zink-Kupfer-Paar[5]) in Anwendung gebracht worden, das sich durch Einstellen von Zinkblechstreifen in eine dreiprocentige Kupfersulfatlösung leicht herstellen und ohne Schwierigkeit frei von störenden Verunreinigungen erhalten lässt.

Aus diesem Grunde ziehen auch wir das Zink-Kupfer-Paar dem Zink-Eisen-Paare vor.

Um die Wirkungsweise des Natriumamalgams, des Aluminiums und des Zink-Kupfer-Paares auf alkalische Salpeterlösungen weiter zu veranschaulichen, führen wir die Ergebnisse einiger von uns angestellter vergleichender Versuche an.

Zu jedem Versuche wurden 250 ccm Lösung verwendet. Das gebildete Ammoniak wurde durch Destillation isolirt und colorimetrisch bestimmt. Das Uebertreiben der letzten Reste des gebildeten Ammoniaks aus den stark alkalischen Flüssigkeiten lässt sich dadurch befördern, dass man entweder in einem Strome durchgesaugter Luft oder noch besser in einem Strome von Wasserdämpfen destillirt.

Die bei unseren Versuchen weiter innegehaltenen Bedingungen sind die folgenden:

---

1) Chem. Centralblatt, 1862, S. 379; Journ. f. pr. Chemie, Bd. LXXXIX, 93.

2) Journ. Chem. Soc., XV, 385.

3) Ann. Chem. Pharm., CXXV, 293.

4) Zeitschrift f. analyt. Chemie, XVII, 280.

5) Bezüglich der Zusammensetzung des Zink-Kupfer-Paares siehe Gladstone und Tribe, Journ. Chem. Soc. N. S. XI, 452.

1. *Versuche mit Natriumamalgam.*

250 ccm der zu prüfenden Nitratlösung wurden mit 5 g vierprocentigen Natriumamalgams in einer lose verschlossenen und damit fast ganz angefüllten Flasche bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt, bis eine herausgenommene Probe, mit Metaphenylendiamin und Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft, selbst nach Ablauf einer halben Stunde eine Farbenreaction nicht mehr gab. Nachdem die Wasserstoffentwickelung aufgehört hatte, erwies die Flüssigkeit sich stets frei von salpetriger Säure. Durch besondere Versuche wurde ausserdem constatirt, dass nach dem Aufhören der Reaction auf salpetrige Säure der Ammoniakgehalt der alkalischen Flüssigkeit sich auf Zusatz weiterer Mengen von Natriumamalgam nicht mehr vermehrte.

2. *Versuche mit Aluminium.*

250 ccm der zu prüfenden Nitratlösung wurden mit 2,5 ccm fünfzigprocentiger Kalilauge versetzt. Das Aluminium gelangte in Blattform zur Anwendung. Die Aluminiumblätter wurden um einen Glasstab gewickelt, um das Aufsteigen des Metalles an die Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden.

Im Uebrigen wurde genau wie bei den mit Natriumamalgam angestellten Versuchen operirt.

3. *Versuche mit dem Zink-Kupfer-Paare.*

250 ccm der zu prüfenden Nitratlösung wurden mit 1 ccm dreissigprocentiger Natronlauge, 1 ccm Natriumcarbonatlösung (1:5), sowie dem sorgfältig mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser gewaschenen Zink-Kupfer-Paare versetzt, worauf man das Ganze an einem warmen Orte bei einer Temperatur von 30 bis 40° längere Zeit sich selbst überliess. Im Uebrigen wurde ebenso wie bei den mit Natriumamalgam und Aluminium angestellten Versuchen verfahren.

Bei den mit dem Zink-Kupfer-Paare angestellten Versuchen wurde wiederholt beobachtet, dass der Ammoniakgehalt der alkalischen Lösung bei erneuter Einwirkung des Reductionsmittels noch bemerkbar zunahm, obschon darin selbst nicht mehr Spuren von

Salpetersäure oder salpetriger Säure nachzuweisen waren. Wir kommen auf diese auffallende Erscheinung später zurück.

Multiplicirt man die gefundenen Mengen von Ammoniak mit 3,176, so erhält man die denselben entsprechenden Mengen Salpetersäure (N_2O_5).

Die mit den drei Reductionsmitteln angestellten Versuche haben bei Anwendung von reinen Salpeterlösungen die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Ergebnisse geliefert:

Angewendete Lösung, enthaltend in 100 000 Theilen Theile N_2O_5:	In der Form von Ammoniak bestimmt, wurden in 100 000 Theilen der geprüften Lösungen gefunden bei der Reduction mit:					
	1. Natriumamalgam		2. Aluminium		3. dem Zink-Kupfer-Paare	
	Theile N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäure-menge	Theile N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäure-menge	Theile N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäure-menge
5	4,21	84,2	4,32	86,4	4,38	87,6
5	4,33	86,6	4,50	90,0	4,47	89,4
5	4,16	83,2	3,71	74,2	4,76	95,2
10	7,16	71,6	9,01	90,1	9,31	93,1
10	8,41	84,1	8,81	88,1	8,80	88,0
20	16,06	80,3	18,02	90,1	16,92	84,6
20	16,36	81,8	14,48	72,4	18,18	90,9

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass man bei der Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak auf den zuletzt erläuterten Wegen immer zu niedrige Resultate erhält und dass im Allgemeinen, wenn auch nicht ohne Ausnahme, das Zink-Kupfer-Paar etwas genauere Zahlen als das Aluminium und dieses wieder etwas besser stimmende Werthe als das Natriumamalgam liefert.

Bei der Einwirkung reducirender Agentien geht die Salpetersäure zunächst in salpetrige Säure über, welche alsdann in Ammoniak umgewandelt wird. Das Product einer weniger vollstän-

digen Reduction der salpetrigen Säure ist das Hydroxylamin, welches, stark verdünnte Lösungen vorausgesetzt, auch im freien Zustande, bezw. in Gegenwart überschüssigen Alkalimetallhydrats, beständig und schwer reducirbar zu Ammoniak ist, das sich aber bei der Destillation seiner alkalischen Lösungen nach der Gleichung:



$$3\,(NH_2\,.\,OH) = H_3N + N_2 + 3\,H_2O$$

in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zersetzt.

Die Verluste, welche bei der Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak so vielfach beobachtet worden sind und deutlich auch bei den in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Versuchen hervortreten, entstammen dieser Quelle; minimale Mengen gebildeten Hydroxylamins entgehen also der vollständigen Reduction zu Ammoniak und werden bei der später erfolgenden Destillation im Sinne der obigen Gleichung zersetzt.

Die Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen fertig gebildeten Ammoniaks lassen an Schärfe nichts zu wünschen übrig, und es ist nach unserer Ansicht durchaus falsch, in Mängeln dieser Methoden den Grund der bei der Umwandlung von Salpetersäure in Ammoniak zu niedrig gefundenen Resultate zu suchen.

Die bereits mitgetheilte Beobachtung, dass der Ammoniakgehalt reducirter Nitratlösungen sich unter der erneuten Einwirkung des Zink-Kupfer-Paares noch vermehrte, obschon die Flüssigkeiten salpetrige Säure nicht mehr enthielten, ist nach unserer Ansicht ebenfalls auf eine fortschreitende Reduction der letzten Reste gebildeten Hydroxylamins zu Ammoniak zurückzuführen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak durch gelindes Erwärmen, d. h. Erhöhung der Temperatur auf 30 bis 40°, beschleunigt werden kann und dass der raschere oder langsamere Verlauf der Reaction ausserdem von der Art und Form des Reductionsmittels, z. B. der grösseren oder geringeren Vertheilung desselben, abhängig ist. Allzu rasch darf man indessen die Temperatur nicht steigern, da sonst durch die mehrfach erörterte Zersetzung des Hydroxylamins in Ammoniak, Stickstoff und Wasser erhebliche Verluste entstehen können. Diese treten zumal auf, wenn man die Nitratlösung nach Einführung der Reductionsmittel zum Zweck der Isolirung des gebildeten Ammoniaks alsbald der Destillation unterwirft, und machen sich mehr oder weniger bemerklich, je nachdem die Destillation rasch oder weniger rasch geführt wird.

Als Belege des Gesagten theilen wir die Ergebnisse einer Anzahl von Versuchen mit, welche wir ebenfalls mit reinen Nitratlösungen angestellt haben und bei denen die zuletzt erörterten Bedingungen innegehalten worden sind.

Reduction in der Siedehitze.

Zu jedem Versuch wurden 250 ccm Nitratlösung verwendet, enthaltend Milligramme N_2O_5	In 250 ccm der Nitratlösung wurden, als Ammoniak bestimmt, bei verschieden rasch geleiteten Destillationen gefunden durch Reduction:					
	mit Natriumamalgam		mit Aluminium		mit dem Zink-Kupfer-Paare	
	Milligramme N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge	Milligramme N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge	Milligramme N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge
10	4,25	42,5	6,78	67,8	8,91	89,1
10	6,16	61,6	7,13	71,3	8,17	81,7
10	5,39	53,9	5,76	57,6	8,72	87,2
10	5,82	58,2	6,18	61,8	8,01	80,1

Aus einem Vergleiche der obigen Zahlen mit den in der Tabelle S. 208 angeführten Werthen ersieht man, dass durchgehend niedrigere Resultate erhalten werden, wenn man die Nitratlösungen sofort in der Siedehitze mit den Reductionsmitteln behandelt, anstatt sie damit vorher längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen.

Es ist demnach unstatthaft, für quantitative Zwecke die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak alsbald oder ausschliesslich in der Siedehitze auszuführen. Bewirkt man aber diese Reduction vollständig bei gewöhnlicher Temperatur, so hat man es mit einem langwierigen Process zu thun; die darauf begründeten Methoden der Salpetersäurebestimmung hören dann auf, praktisch zu sein.

Die erörterten Verhältnisse bergen Unsicherheiten und Unbequemlichkeiten, welche die auf der Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak beruhenden quantitativen Methoden wenig geeignet erscheinen lassen zu der Bestimmung der Salpetersäure, selbst in reinen Salpeterlösungen.

Weitere Uebelstände treten auf, wenn man die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in Lösungen vornimmt, welche, wie viele natürliche nitrathaltige Wässer, organische Verunreinigungen enthalten. Auf den nachtheiligen Einfluss, den die letzteren auf diese Reaction ausüben, hat Frühling[1]) bereits vor längerer Zeit hingewiesen.

Die organischen Substanzen verlangsamen einerseits die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak und können andererseits zu Fehlern dadurch Veranlassung geben, dass daraus unter der Einwirkung von Wasserstoff und Alkalimetallhydrat, zumal bei erhöhter Temperatur, Ammoniak abgespalten wird.

Um den Einfluss von organischen Verunreinigungen zu veranschaulichen, theilen wir die Ergebnisse einiger mit verunreinigten Nitratlösungen angestellter Versuche mit. Zum Verunreinigen haben wir eine Eiweisslösung, welche im Liter ein Hühnereiweiss enthielt, und eine Caramellösung, welche die 1 g Rohrzucker entsprechende Menge Caramel im Liter enthielt, verwendet. Die einzelnen Bestimmungen haben zu folgenden Resultaten geführt:

100 000 Theile der verunreinigten Nitratlösung enthielten Theile N_2O_5:	100 ccm der verunreinigten Lösungen enthielten an Verunreinigung:	Als Ammoniak bestimmt, wurden in 100 000 Theilen der betreffenden Lösungen gefunden: mit Aluminium		mit dem Zink-Kupfer-Paare	
		Theile N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge	Theile N_2O_5	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge
5	4 ccm Eiweisslösung	5,53	110,6	4,965	99,3
10	4 „ „	10,24	102,4	9,76	97,6
5	4 ccm Caramellösung	3,675	73,5	4,405	88,1
10	4 „ „	6,87	68,7	8,20	82

Die bei der Untersuchung der mit Eiweiss verunreinigten Nitratlösungen erhaltenen Zahlen sind auffallend hoch, was un-

[1]) Landwirthschaftliche Versuchsstation VIII, 473.

zweifelhaft von der Abspaltung kleiner Mengen von Ammoniak aus dem Eiweiss herrührt. Die Bestimmungen der Salpetersäure in den mit Caramellösung verunreinigten Lösungen haben dagegen erheblich zu niedrige Zahlen gegeben; durch Caramel wird demnach die Wirkung der Reductionsmittel abgeschwächt, bezw. verzögert.

Dass auch andere organische Substanzen im gleichen Sinne wie Caramel die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak nachtheilig beeinflussen, geht aus den folgenden Versuchen hervor. Dieselben wurden mit verunreinigten Nitratlösungen angestellt, welche wir uns durch Auflösen von reinem Kaliumnitrat in einem von Ammoniak, Salpetersäure und salpetriger Säure zwar völlig freien, aber an organischen Stoffen sehr reichen Wasser eines Abzuggrabens (100 000 Theile des betreffenden Wassers reducirten 33 Theile Kaliumpermanganat) bereitet hatten.

100 000 Theile der verunreinigten Nitratlösung enthielten Theile N_2O_5:	In 100 000 Theilen der verunreinigten Lösung wurden gefunden bei Anwendung:			
	von Aluminium		des Zink-Kupfer-Paares	
	Theile N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge	Theile N_2O_5,	= Procente der wirklich vorhandenen Salpetersäuremenge
5	3,56	71,2	4,46	89,2
5	3,63	72,6	4,12	82,4
10	7,83	78,3	8,13	81,3
10	6,98	69,8	8,67	86,7

Die angeführten Unsicherheiten sowie die mitgetheilten Fehlerquellen bestimmen uns, entschieden davon abzurathen, die auf der Umwandlung von Salpetersäure in Ammoniak beruhenden Methoden der Salpetersäurebestimmung bei der Wasseranalyse in Anwendung zu bringen.

XVIII. Bestimmung der gesammten Kohlensäure[1]).

Dieselbe geschieht, indem man die Kohlensäure als Calciumcarbonat abscheidet, dieses durch Salzsäure zersetzt und das dabei entwickelte Kohlensäureanhydrid von einem gewogenen Liebig'schen Kaliapparat absorbiren lässt. Die vollständige Ausfällung der Kohlensäure als Calciumcarbonat gelingt durch Calciumhydrat, wenn in dem Wasser die Kohlensäure ausschliesslich an Calcium, Magnesium, bezw. Eisen gebunden oder in freiem Zustande vorkommt. Wenn ein Wasser auch Alkalimetallcarbonate enthält, muss man dasselbe behufs vollständiger Abscheidung der Kohlensäure ausser mit Calciumhydrat mit einer zur Umsetzung der Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride ausreichenden Menge von Calciumchlorid versetzen.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich wie folgt:

Man markirt am Halse einer etwas mehr als 300 ccm fassenden Kochflasche mittelst eines aufgeklebten Papierstreifens oder durch einen mit dem Schreibdiamanten eingeritzten Strich die Stelle, bis zu welcher die Flasche von 300 ccm Wasser angefüllt wird, bringt alsdann bei kohlensäureärmeren Wässern 0,5 bis 1, bei kohlensäurereicheren Wässern bis zu 3 g Calciumhydrat in die Kochflasche und tarirt genau. Da das Calciumhydrat fast immer kohlensäurehaltig ist, muss man darin vor Anstellung des Versuches die Kohlensäure nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren bestimmen und von allen kohlensäurehaltig befundenen Präparaten eine genau abgewogene Menge anwenden. Da der Kohlensäuregehalt derartiger Präparate nicht immer gleichartig ist, kann derselbe, selbst wenn man darin mehrfach Durchschnittsbestimmungen der Kohlensäure vorgenommen hat, bei der Ermittelung der Kohlensäure in kohlensäurearmen Wässern zu einer Fehlerquelle werden. Es empfiehlt sich daher, zumal bei solchen Wässern, einen unnöthigen Ueberschuss von Calciumhydrat zu vermeiden. Die wohlverschlossene Sammelflasche, in welcher das zu untersuchende Wasser sich befindet, wird durch Einstellen in kaltes Wasser oder eine Kältemischung abgekühlt, um beim Umfüllen des Wassers jedem Verlust durch entweichendes gasförmiges Kohlensäureanhydrid vorzubeugen. Sobald das Wasser in der Sammelflasche genügend, d. h. auf 4 bis 5^0, abgekühlt ist, entfernt

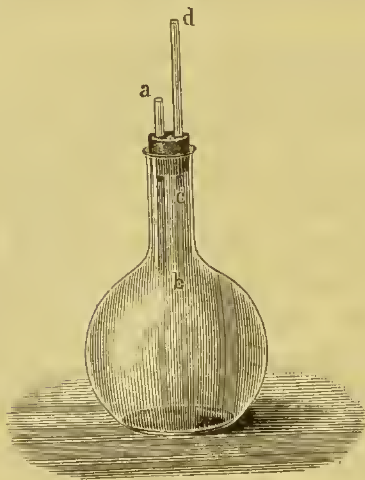
---

[1]) Siehe auch R. Fresenius, Quantitative chemische Analyse, VI. Auflage, I. Bd., S. 449 und II. Bd., S. 191 und 211.

man den Stopfen der letzteren, führt einen Heber ein, saugt denselben an und lässt die für die Kohlensäurebestimmung hergerichtete Flasche bis etwa zur Marke volllaufen. Man wägt alsdann, um die genaue Menge des eingefüllten Wassers zu erfahren, fügt behufs Umwandlung etwa vorhandener Alkalimetallcarbonate in Alkalimetallchloride circa 1 ccm Calciumchloridlösung (1:10) hinzu, setzt einen gut schliessenden Kautschukstopfen auf, schwenkt wiederholt um und überlässt das Ganze auf dem Wasserbade unter zeitweisem Lüften des Stopfens 30 bis 40 Minuten sich selbst, damit das zunächst gebildete amorphe Calciumcarbonat krystallinisch werde und sich rascher absetze.

Wenn immer möglich, füllt man die für die Kohlensäurebestimmung hergerichtete Kochflasche alsbald bei der Probeentnahme mit dem zu untersuchenden Wasser. Zu dem Ende setzt man bei dem Füllen auf die mit ca. 3 g Calciumhydrat beschickte, genau tarirte Kochflasche einen Stopfen, welcher zwei Glasröhren trägt, wie dies aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich ist. Man taucht die Flasche in das zu untersuchende Wasser, indem man zunächst die obere Oeffnung des Glasrohres *cd* mit dem Finger verschliesst, später das Wasser durch *ab* eintreten und die in der Kochflasche vorhandene Luft durch *cd* entweichen lässt.

Fig. 16.



Man ermittelt durch Wägen die Menge des eingeflossenen Wassers und verfährt im Uebrigen genau wie oben angegeben.

Sobald das gebildete Calciumcarbonat sich abgesetzt hat, filtrirt man, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klare, darüber stehende Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest durch ein kleines Filter, bringt, ohne auszuwaschen, das Filter in die den Niederschlag und den Rest der Flüssigkeit enthaltende Kochflasche und schaltet dieselbe in den Apparat ein, in welchem die Kohlensäure aus dem Calciumcarbonat ausgetrieben und durch Auffangen in Kalilauge bestimmt wird.

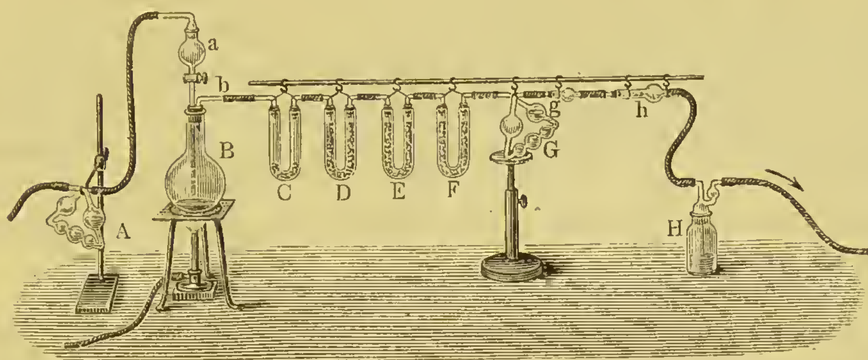
Die Einrichtung des betreffenden Apparates ist aus der auf folgender Seite stehenden Skizze ersichtlich.

Die mehrfach erwähnte Kochflasche mit dem Calciumcarbonatniederschlage, welche wir in der Skizze mit *B* bezeichnet haben,

wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen.

In der einen Durchbohrung steckt der mit Glashahn versehene, zur Aufnahme von verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1,10 Vol. Gew. und 1 Vol. Wasser) bestimmte Kugeltrichter *a*, und in der zweiten Durchbohrung befindet sich ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr *b*, welches dazu dient, die Verbindung der Kochflasche *B* mit dem U-Rohr *C* herzustellen. Der Kugeltrichter *a* ist mit einem Stopfen verschlossen, der ein rechtwinkelig

Fig. 17.



gebogenes Glasrohr trägt. Dieses wird durch einen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparat *A* verbunden, welcher vorgelegt wird, um die im Verlauf des Versuches durch den Apparat gesaugte Luft von Kohlensäure zu befreien. *C*, *D*, *E*, *F* sind 16 cm hohe und 16 bis 18 mm weite U-röhren. *C* wird im Bug mit einer kleinen Menge entwässerten Chlorcalciums beschickt und dient zur Aufnahme der während des Versuches entwickelten, sich alsbald wieder verdichtenden Wasserdämpfe. *D* enthält Chlorcalcium, *E* Kupfervitriolbimsstein und *F* wiederum Chlorcalcium. In *D* und *F* werden die letzten Reste der entwickelten Wasserdämpfe und in *E* etwa entbundenes Salzsäuregas zurückgehalten. Durch die zur Anwendung kommenden Chlorcalciumröhren leitet man vor dem Versuch Kohlensäure, um damit etwa vorhandenes basisches Calciumchlorid zu sättigen. Die Kohlensäure ist durch einen Strom durchgeleiteter trockener Luft vollständig zu verdrängen, bevor man die Chlorcalciumröhren in den Apparat einschaltet.

Das wasserfreie Calciumchlorid erhält man beim Glühen am leichtesten neutral, wenn man der einzudampfenden Chlorcalciumlösung etwas Salmiak hinzufügt.

Der die Absorption entbundenen Salzsäuregases bewirkende Kupfervitriolbimsstein wird bereitet, indem man Bimssteinstückchen mit einer concentrirten Kupfersulfatlösung bis zum völligen Austreiben der Luft kocht, dann trocknet und schliesslich bis zur Entwässerung des aufgesogenen Kupfervitriols erhitzt.

G ist ein Kaliapparat und *g* ein damit verbundenes, mit Stücken trockenen Kaliumhydrats gefülltes Röhrchen, welches zusammen mit dem Kaliapparat gewogen wird. *h* ist ein hinten mit Chlorcalcium und vorn mit Kalistückchen gefülltes Rohr, welches den Apparat abschliesst, so lange dadurch nicht Luft gesogen wird, und dazu bestimmt ist, unter allen Umständen zu verhüten, dass während des Versuches von aussen feuchte Kohlensäure in den gewogenen Kaliapparat eintreten kann. *H* ist eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte, mit der Wasserluftpumpe, bezw. einem anderen geeigneten Aspirator, verbundene Waschflasche, welche ihrerseits durch einen Kautschukschlauch mit dem Rohre *h* verbunden wird, sobald Luft durch den Apparat gesaugt werden soll.

Man überzeugt sich durch Ansaugen der Kalilauge in *G*, ob der Apparat vollständig schliesst, und durch einen blinden, ohne Einbringen eines Carbonats in die Kochflasche *B* angestellten Versuch, ob dabei der Kaliapparat *G* keinerlei Gewichtszunahme erfährt, ob also die vorgelegten Absorptionsröhren *C*, *D*, *E* und *F* den an sie gestellten Anforderungen Genüge leisten.

Behufs Ausführung der Kohlensäurebestimmung öffnet man den Glashahn am Kugeltrichter *a* und lässt die Salzsäure allmählich zu dem in dem Kolben *B* befindlichen Calciumcarbonat treten, so dass sich ein langsamer Strom von Kohlensäure entwickelt. Wenn nach dem Einfliessen aller Salzsäure die Gasentbindung nachlässt, erwärmt man die Kochflasche *B* etwa fünf Minuten mit einem Bunsen'schen Brenner gelinde, jedoch ohne dass die darin befindliche Flüssigkeit zum Sieden kommt, setzt alsdann die Röhre *h* mit dem Aspirator bezw. der Waschflasche *H* in Verbindung, saugt noch etwa zehn Minuten einen Strom kohlensäurefreier Luft durch den Apparat, unterbricht alsdann die Operation und ermittelt nach etwa fünfzehn Minuten die Gewichtszunahme des Kaliapparates *G* und des damit verbundenen Kaliröhrchens *g*, woraus sich unmittelbar die Menge der in der abgewogenen Menge Wassers enthaltenen gesammten Kohlensäure ergiebt. Man berechnet daraus die in 100 g Wasser enthaltenen Milligramme, d. h. die auf 100 000 Theile Wasser kommenden Theile der gesammten Kohlensäure.

Das Calciumcarbonat ist in verdünnten Lösungen von Calciumhydrat nicht ganz unlöslich. Die Methode liefert daher unbedeutend zu niedrige, im Uebrigen aber bei sorgfältiger Ausführung genau übereinstimmende Werthe. Gewöhnlich übersteigt, auf 100 000 Theile berechnet, der thatsächliche Gehalt der Wässer an gesammter Kohlensäure um 1 bis 1,5 Einheiten die nach der obigen Methode ermittelten Werthe.

Beispiele.

1) 302 g Wasser Nr. XXXII. lieferten bei der Einwirkung auf 0,6988 g eines Calciumhydrats, welches 0,2 Proc. Kohlensäure (CO_2) enthielt, einen Niederschlag, aus welchem durch Salzsäure 0,1008 g Kohlensäure (CO_2) ausgetrieben und vom Kaliapparat absorbirt wurden.

Dem angewandten Calciumhydrat entsprechen:

$$100 : 0,2 = 0,6988 : x = 0,0014 \text{ g Kohlensäure } (CO_2)$$

In den 302 g zu dem Versuch benutzten Wasser befinden sich daher:

$$0,1008 - 0,0014 = 0,0994 \text{ g} = 99,4 \text{ mg Kohlensäure } (CO_2).$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$302 : 99,4 = 100 : x = 32,91 \text{ Theile gesammte Kohlensäure } (CO_2).$$

2) 307 g Wasser Nr. XXXIII. lieferten bei der Einwirkung auf 0,7694 g Calciumhydrat, welches 0,2 Proc. Kohlensäure (CO_2) enthielt, einen Niederschlag, aus welchem durch Salzsäure 0,134 g Kohlensäure (CO_2) ausgetrieben und vom Kaliapparat absorbirt wurden.

Dem angewandten Calciumhydrat entsprechen:

$$100 : 0,2 = 0,7694 : x = 0,0015 \text{ Kohlensäure } (CO_2).$$

In den 307 g zum Versuch benutzten Wasser befinden sich daher:

$$0,134 - 0,0015 = 0,1325 \text{ g} = 132,5 \text{ mg Kohlensäure } (CO_2).$$

100 000 Theile Wasser enthalten also:

$$307 : 132,5 = 100 : x = 43,16 \text{ Theile gesammte Kohlensäure } (CO_2).$$

Zuweilen liegt die Aufgabe vor, in Wässern, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden und unter stärkerem als dem herrschenden Atmosphärendruck mit Kohlensäure gesättigt sind, die Kohlensäure zu bestimmen.

Bevor man auf solche Wässer das soeben beschriebene Verfahren anwenden kann, hat man die Kohlensäuremenge zu ermitteln, welche entweicht, wenn der Druck innerhalb der Flaschen auf den herrschenden Atmosphärendruck erniedrigt wird. Es geschieht das zweckmässig, indem man nach Rochleder's Vorschlag[1]) den Stopfen der zu prüfenden Flasche an der einen Seite mit einem Korkbohrer durchsticht, den man wenig oberhalb des mit dem ausgestemmten Korkstück erfüllten Endes mit einer seitlichen Oeffnung versehen hat und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Kork verschlossen ist, welcher eine rechtwinkelig gebogene, mit Kautschukschlauch und Quetschhahn versehene Glasröhre trägt. Wenn man den Korkbohrer vorsichtig so weit in die Flasche schiebt, dass die seitliche Oeffnung desselben mit dem im oberen Theil der Flasche vorhandenen Kohlensäuregase communicirt, den am Korkbohrer befindlichen Kautschukschlauch mit dem U-rohr *C* des im Vorstehenden beschriebenen Apparates zum Trocknen und Auffangen der Kohlensäure verbindet und den auf dem Kautschukschlauch sitzenden Quetschhahn sorgfältig regulirt, so wird die bei Erniedrigung des Druckes entweichende Kohlensäure in einem langsamen Strome in den soeben erwähnten Apparat übergeführt.

Nachdem die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, bohrt man in den Kork der zu prüfenden Flasche mittelst eines dünnen Korkbohrers eine zweite Oeffnung, steckt durch dieselbe ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, bis dessen in die Flasche hineinragendes Ende sich nur wenig oberhalb der Flüssigkeit befindet, verbindet das andere Ende des Glasrohres mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kaliapparat, sowie das Rohr *h* des obigen Apparates in der früher beschriebenen Weise mit dem Aspirator, bezw. der Waschflasche *H*, und saugt etwa zehn Minuten Luft durch den Apparat. Es gelingt so, die bei Aufhebung des Druckes entbundene Kohlensäure vollständig von der in dem gewogenen Kaliapparat *G* vorhandenen Kalilauge absorbiren zu lassen und durch erneutes Wägen dieses Apparates genau zu bestimmen.

Nach Ermittelung der unter Druck in dem Wasser gelösten Kohlensäure entfernt man aus dem Stopfen der Flasche den Korkbohrer, führt an dessen Stelle einen Heber ein, lässt mittelst desselben ca. 300 ccm Wasser ausfliessen und bestimmt nach der oben erläuterten Methode die darin im freien, halb gebundenen und gebundenen Zustande noch vorhandene Kohlensäure.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie, I, 20.

XIX. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

Diese Bestimmung wird zweckmässig nach einer von Pettenkofer angegebenen Methode ausgeführt. Das Princip derselben besteht darin, dass man die im Wasser vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte titrirte Lösung von Calciumhydrat ausfällt und in einem aliquoten Theile der von dem Niederschlage klar decantirten Flüssigkeit den Ueberschuss des alkalischen Fällungsmittels durch Titriren mit verdünnter Oxalsäure bestimmt. Empfindliche Lackmustinctur dient hierbei als Indicator.

Der anfangs gebildete Niederschlag von amorphem Calciumcarbonat ist merklich in Wasser löslich und ertheilt demselben alkalische Reaction; man muss daher warten, bis die Fällung krystallinisch geworden und sich vollständig abgeschieden hat, bevor man weiter operirt.

Enthält ein Wasser Alkalimetallcarbonate oder andere Salze der Alkalien, deren Säuren unlösliche oder schwer lösliche Calciumsalze bilden, so muss man zu deren Zersetzung vor Ausführung des Titrirens eine neutrale Lösung von Calciumchlorid hinzusetzen.

Etwa vorhandenes Magnesiumcarbonat scheidet sich auf Zusatz von Calciumhydrat aus dem Wasser nur schwierig vollständig ab. Um die Fällung dieses Salzes ganz zu verhüten, setzt man Wässern, welche namhafte Mengen von Magnesiumsalzen enthalten, ausser Calciumchlorid noch Salmiak hinzu. An Stelle von Magnesiumcarbonat wird in diesem Falle die äquivalente Menge Calciumcarbonat gefällt; die Reaction der Lösung wird dadurch nicht beeinflusst. Der Zusatz von Calciumchlorid beseitigt auch den aus der Anwesenheit von freiem Alkali im Kalkwasser entstehenden Uebelstand, welcher darin besteht, dass bei dem Titriren gebildetes Alkalimetalloxalat mit suspendirtem Calciumcarbonat, von welchem geringe Antheile stets in die zu titrirende Flüssigkeit übergehen, sich zu Calciumoxalat und Alkalimetallcarbonat umsetzt und dass das zuletzt genannte Salz neue Mengen von Oxalsäure zur Neutralisation bedarf, ohne dass dieselben, wie erforderlich, auf Rechnung der Alkalinität des Kalkwassers zu setzen sind.

Hat man Salmiak hinzugesetzt, so darf man das Krystallinischwerden des Calciumcarbonats nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil Ammoniak sich dabei verflüchtigen kann.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohlgereinigte trockene Glasflasche gebracht und darin mit 3 ccm einer Lösung von Calciumchlorid (1 Theil $CaCl_2 + 6 H_2O$ auf 5 Theile Wasser) und eventuell — wenn beachtenswerthe Mengen von Magnesiumsalzen zugegen sind — mit 2 ccm Salmiaklösung (1 : 8) versetzt. Man lässt 45 ccm titrirtes Kalkwasser hinzufliessen, verschliesst die Flasche mit einem Kautschukstopfen, schüttelt um und lässt 12 Stunden stehen.

Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt, wenn man 2 ccm Salmiaklösung hinzugesetzt hat, genau 150 ccm und wird im anderen Falle mit destillirtem Wasser auf 150 ccm aufgefüllt.

Man misst mit einer Pipette 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit ab, versetzt mit empfindlicher Lackmustinctur bis zur deutlichen Blaufärbung (wenige Tropfen genügen dazu) und lässt aus einer Bürette mit dem Kalkwasser titrirte Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis ein Tropfen dieser Lösung die blaue Farbe der Versuchsflüssigkeit in eine weinrothe verwandelt. Es empfiehlt sich, diesen Versuch durch eine gleiche Behandlung von weiteren 50 ccm der obigen Flüssigkeit zu controliren.

Die Farbenveränderung kann man trotz dem in der Flüssigkeit entstehenden Niederschlage scharf erkennen; die blaue Farbe wird plötzlich hell und der zuerst bläulich gefärbt erscheinende Niederschlag zeigt sich mit fast weisser Farbe.

Die über dem ursprünglichen Calciumcarbonatniederschlage stehende klare Lösung muss man, wie angegeben, abheben und darf sie unter keinen Umständen filtriren, weil es nicht zu vermeiden ist, dass dabei die calciumhydrathaltige Flüssigkeit aus der Luft Kohlensäure anzieht und in Folge dessen fälschlich einen Theil ihrer Alkalinität einbüsst.

Die Concentration der Oxalsäurelösung wählt man so, dass 1 ccm derselben die gleiche Menge Kalk wie 1 mg Kohlensäure aus dem Kalkwasser abscheidet.

Multiplicirt man die bei dem soeben erwähnten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter Oxalsäurelösung mit 3 und zieht man das Product von den zur Neutralisation von 45 ccm Kalkwasser erforderlichen Cubikcentimetern dieser Lösung ab, so ergiebt sich aus der Differenz diejenige Menge Oxalsäure, welche der durch Calciumhydrat gefällten Kohlensäure äquivalent ist.

Die so festgestellten Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung zeigen direct Theile freier und halbgebundener Kohlensäure (CO_2) in 100000 Theilen Wasser an, da 100 ccm Wasser zu dem Versuch gebraucht worden sind und, wie schon bemerkt, jeder Cubikcentimeter der angewandten Oxalsäurelösung 1 mg Kohlensäure (CO_2) entspricht.

Beispiele.

45 ccm des bei den folgenden Versuchen benutzten Kalkwassers entsprachen 44,4 ccm der oben erwähnten Oxalsäurelösung.

1) 100 ccm Wasser Nr. I. wurden mit 45 ccm dieses Kalkwassers, 3 ccm Calciumchlorid- und 2 ccm Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 6,7 ccm der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$6,7 \times 3 = 20,1$. $44,4 - 20,1 = 24,3$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2).

2) 100 ccm Wasser Nr. II. wurden mit 45 ccm des titrirten Kalkwassers, 3 ccm Calciumchlorid- und 2 ccm Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 13,2 ccm der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$13,2 \times 3 = 39,6$. $44,4 - 39,6 = 4,8$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2).

3) 100 ccm Wasser Nr. III. wurden mit 45 ccm des titrirten Kalkwassers, 3 ccm Calciumchlorid- und 2 ccm Salmiaklösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 11,1 ccm der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$11,1 \times 3 = 33,3$. $44,4 - 33,3 = 11,1$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2).

4) 100 ccm Wasser Nr. IV. wurden mit 45 ccm des titrirten Kalkwassers, 3 ccm Calciumchlorid- und 2 ccm Ammoniumchloridlösung versetzt, wonach man die Flasche gut verstöpselte und das

Gemisch nach dem Umschütteln 12 Stunden sich selbst überliess. 50 ccm der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit gebrauchten 11,9 ccm der obigen Oxalsäurelösung zur Neutralisation.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$11{,}9 \times 3 = 35{,}7.$ $44{,}4 - 35{,}7 = 8{,}7$ Theile freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2)

An Stelle von Calciumhydrat kann man auch Baryumhydrat und anstatt Calciumchlorid lässt sich Baryumchlorid bei der Pettenkofer'schen Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure anwenden.

Das gefällte Baryumcarbonat reagirt nicht wie das amorphe Calciumcarbonat alkalisch und wird von verdünnter Oxalsäurelösung nicht angegriffen; es verhält sich also wie das krystallinisch gewordene Calciumcarbonat.

Bei der Anwendung des Pettenkofer'schen Verfahrens auf die natürlichen Wässer kann man leider aus diesem Verhalten des Baryumcarbonats keinen Nutzen ziehen, da aus den Wässern immer zugleich auch amorphes Calciumcarbonat gefällt wird, gleichgültig ob man Kalk- oder Barytwasser hinzufügt. Man muss daher in beiden Fällen warten, bis der entstandene Niederschlag krystallinisch geworden ist, bevor man weiter operiren kann[1]). Bei der Wasseranalyse hat man daher keine Veranlassung, Baryumhydrat und Baryumchlorid den entsprechenden Calciumverbindungen vorzuziehen.

Bei den oben als Beispiele angeführten, bereits vor längerer Zeit ausgeführten Versuchen hat der ursprünglichen Pettenkofer'schen Vorschrift gemäss immer auch ein Zusatz von Salmiak stattgefunden. Das Hinzufügen von Salmiak ist nothwendig, wenn in dem zu prüfenden Wasser wesentliche Mengen von Magnesiumsalzen vorkommen. Andererseits ist aber auch hervorzuheben, dass man des Zusatzes von Salmiak nicht bedarf, wenn das zu prüfende Wasser Magnesia entweder garnicht oder nur in geringer Menge, z. B. zu wenigen Theilen in 100 000 Theilen, enthält.

Wenn man Salmiak nicht anzuwenden braucht, so hat man den Vortheil, dass man das Krystallinischwerden des Niederschlages durch Erwärmen, d. h. durch directes Erhitzen des mit Calcium- bezw. Baryumhydrat versetzten Wassers beschleunigen und auf diese Weise Zeit ersparen kann.

---

[1]) Siehe: K. Knapp, Ann. Chem. Pharm., CLVIII, 112.

Wenn Ammoniak ausgeschlossen ist, so kann man ferner bei der alkalimetrischen Probe als Indicator Phenolphtalein, zweckmässig 3 bis 4 Tropfen einer Auflösung von 1 Theil Phenolphtalein in 1000 Theilen 60 procentigen Alkohols, anwenden. Die rothviolette alkalische Lösung wird dabei plötzlich entfärbt, wenn die Base vollständig neutralisirt ist, und im vorliegenden Falle tritt gleichzeitig die weisse Farbe des in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlages von Calcium- bezw. Baryumoxalat scharf hervor. Bei dem Titriren ammoniakhaltiger Flüssigkeiten ist dagegen das Phenolphtalein nicht brauchbar[1]).

Als Indicatoren bei der Alkalimetrie sind ausserdem noch viele andere organische Verbindungen, bezw. Farbstoffe, in Vorschlag gebracht worden. Wir gehen darauf nicht näher ein, weil vor ihnen allen Lackmuslösung den Vortheil hat, bei ausreichender Schärfe am leichtesten zugänglich zu sein; wir wollen jedoch nicht unterlassen, anzuführen, dass speciell für die Zwecke der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure auch eine alkoholische Lösung von Rosolsäure (Corallin), welche saure Flüssigkeiten blassgelb, alkalische rosenroth färbt, in letzterer Zeit mehrfach als Indicator[2]) verwendet worden ist.

XX. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Verfahren a.

Wenn man von dem Resultat der Bestimmung der gesammten Kohlensäure die bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erhaltene Zahl abzieht, so ergiebt sich die Menge der in dem Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Wenn man daher von der durch die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ermittelten Zahl die soeben erwähnte Differenz abzieht, so erhält man die Menge der in dem Wasser vorhandenen freien Kohlensäure. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, dass, wie bereits erläutert wurde, die Bestimmung der gesammten Kohlensäure, auf 100 000 Theile Wasser berechnet, in der Regel um 1 bis 1,5 Einheiten zu niedrig ausfällt.

---

[1]) Siehe: R. Blochmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1884) XVII, 1017.

[2]) Siehe: E. Schulze und M. Märcker, Zeitschrift f. analyt. Chemie, IX, 334.

Dem entsprechend wird auf dem soeben angegebenen Wege die gebundene bezw. die halbgebundene Kohlensäure um ebenso viel zu niedrig und die freie Kohlensäure um ebenso viel zu hoch gefunden. Aus diesem Grunde pflegt man von den nach dem obigen Verfahren in 100 000 Theilen Wasser gefundenen Theilen freier Kohlensäure mindestens einen Theil in Abzug zu bringen.

Beispiel.

In 100 000 Theilen des Wassers Nr. XXXIV. wurden 32,91 Theile gesammte Kohlensäure und nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode 20,8 freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden. Die in 100 000 Theilen des obigen Wassers vorhandenen Theile gebundener und daher auch halbgebundener Kohlensäure betragen danach

$$32{,}91 - 20{,}8 = 12{,}11 \text{ Theile.}$$

In 100 000 Theilen Wasser befinden sich daher:

$$20{,}8 - 12{,}11 = 8{,}69 - 1 = 7{,}69 \text{ Theile}$$

freie Kohlensäure (CO_2).

In der Regel enthalten die natürlichen Wässer nur geringe Mengen freier Kohlensäure. Wenn freie Kohlensäure in einem carbonathaltigen Wasser überhaupt nicht vorkommt, so sollte die nach dem beschriebenen Verfahren von Pettenkofer festgestellte Zahl genau die Hälfte von dem durch die Bestimmung der gesammten Kohlensäure ermittelten Werth betragen. Da der letztere in Folge der mehrfach betonten geringen Löslichkeit des Calciumcarbonats immer etwas zu niedrig ausfällt, wird auch in solchen Fällen die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ein unbedeutend höheres Resultat geben. Befindet sich in dem untersuchten Wasser auch freie Kohlensäure, so muss die Pettenkofer'sche Methode ein entsprechend noch höheres Ergebniss liefern.

Wenn man daher in einem Wasser die Bestimmungen sowohl der gesammten als auch der freien und halbgebundenen Kohlensäure ausführt, so lässt sich aus dem Zutreffen der soeben erläuterten Verhältnisse ersehen, ob die erhaltenen Zahlen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen dürfen, beziehungsweise aus dem Nichtzutreffen, ob eine Controle der angestellten Versuche nothwendig ist.

Ein allzugrosses Gewicht darf allerdings auf geringe dabei hervortretende Abweichungen nicht gelegt werden, da auch die Pet-

tenkofer'sche Methode, auf ein und dasselbe Wasser angewandt, bei verschiedenen Versuchen Resultate liefert, welche, auf 100 000 Theile Wasser berechnet, trotz sorgfältigster Ausführung um 0,5 bis 1 Theil Kohlensäure (CO_2) von einander verschieden sind.

Verfahren b.

Die vorübergehende Härte eines Wassers wird durch Carbonate des Calciums und Magnesiums bedingt, welche durch Kohlensäure in Lösung gehalten werden und sich beim Kochen abscheiden. Diese Abscheidung der Carbonate des Calciums und Magnesiums ist jedoch nicht ganz vollständig, sondern es bleibt davon eine 2 Theilen Kalk, Ca O, bezw. 1,57 Theilen Kohlensäure CO_2, entsprechende Menge erfahrungsmässig trotz längeren Kochens des Wassers in Lösung.

Wenn man daher die deutschen Grade der vorübergehenden Härte, das sind Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser, um zwei vermehrt und die sich so ergebende Zahl mit 0,786 multiplicirt, so erhält man ebenfalls die Menge der im Wasser vorhandenen gebundenen Kohlensäure, welcher eine gleiche Menge halbgebundener Kohlensäure entspricht. Zieht man daher das Product dieser Multiplication von dem durch Pettenkofer's Methode ermittelten Werthe ab, so ergiebt sich daraus die Menge der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure.

Beispiele.

1) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. I. beträgt 25,23 deutsche Grade; es wurden darin 24,3 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$25{,}23 + 2 = 27{,}23 \times 0{,}786 = 21{,}4,$$

$$24{,}3 - 21{,}4 = 2{,}9 \text{ Theile freie Kohlensäure } (CO_2).$$

2) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. II. beträgt 4,3 deutsche Grade; es wurden darin 4,8 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

Die Berechnung gestaltet sich in diesem Falle wie folgt:

$$4{,}8 + 2 = 6{,}8 \times 0{,}786 = 5{,}34.$$

Die Zahl 5,34 fällt mit der bei der Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure erhaltenen Zahl 4,8 nahezu zu-

sammen, und der Unterschied zwischen beiden Zahlen liegt jedenfalls innerhalb der Fehlergrenzen der zu der Ermittelung der betreffenden Werthe angewandten Methoden. Es ergiebt sich daraus, dass freie Kohlensäure in dem Wasser Nr. II. nicht vorhanden ist.

3) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. III. beträgt 10,2 deutsche Grade; es wurden darin 11,1 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$10{,}2 + 2 = 12{,}2 \times 0{,}786 = 9{,}59,$$

$$11{,}1 - 9{,}59 = 1{,}51 \text{ Theile freie Kohlensäure } (CO_2).$$

4) Die vorübergehende Härte des Wassers Nr. IV. beträgt 8,3 deutsche Grade; es wurden darin 8,7 Theile freie und halbgebundene Kohlensäure gefunden.

100000 Theile Wasser enthalten daher:

$$8{,}3 + 2 = 10{,}3 \times 0{,}786 = 8{,}09,$$

$$8{,}7 - 8{,}09 = 0{,}71 \text{ Theile freie Kohlensäure } (CO_2).$$

Die Zuverlässigkeit der Methoden der Härtebestimmung haben wir bereits früher beleuchtet. Wenn dieselben in der Hand darauf eingeübter Analytiker auch genaue Werthe liefern, so dürfen die von weniger geübten Analytikern damit ermittelten Zahlen doch nur auf ungefähre Genauigkeit Anspruch machen. Dasselbe gilt natürlich von dem mit Hülfe der vorübergehenden Härte ermittelten Gehalt der Wässer an freier Kohlensäure.

XXI. Bestimmung der Phosphorsäure.

Phosphorsäure, welche sich mit den in den natürlichen Wässern und dem Boden fast nie fehlenden Calcium- und Eisensalzen leicht zu schwer oder unlöslichen Verbindungen umsetzt, findet sich aus diesem Grunde nur selten und, wenn überhaupt, immer nur in sehr geringen, kaum nachweisbaren Mengen in den reineren natürlichen Wässern. Erheblichere, bezw. bestimmbare Mengen davon treten in manchen verunreinigten Wässern, z. B. den Abflusswässern aus Zuckerfabriken, auf.

Zum Zweck der quantitativen Bestimmung scheidet man die Phosphorsäure nach Sonnenschein[1]) aus dem in geeigneter Weise concentrirten, mit Salpetersäure versetzten Wasser als

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, LIII, 343.

phosphormolybdänsaures Ammoniak ab und wägt dieses entweder nach R. Finkener[1]) direct, oder aber man löst dasselbe in überschüssigem Ammoniak, um die Phosphorsäure aus dieser Lösung als Ammonium-Magnesiumphosphat zu fällen. Dieser Niederschlag wird entweder in Magnesiumpyrophosphat übergeführt und als solcher gewogen oder in noch feuchtem Zustande in Essigsäure gelöst, in welcher Lösung die Phosphorsäure mittelst Uranlösung titrimetrisch bestimmt werden kann.

Die Abscheidung des Ammoniumphosphomolybdats wird durch Chloride bezw. freie Salzsäure, Sulfate, bezw. freie Schwefelsäure, sowie manche Nitrate, auch zuweilen durch organische Substanzen, zumal durch organische Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure etc., verzögert oder, wenn es sich um minimale Mengen von Phosphorsäure handelt, ganz verhindert. Da die Phosphorsäure durchaus nicht flüchtig ist, kann man, ohne Verluste befürchten zu müssen, in saurer Lösung stark eindampfen. Man fügt bei dem Eindampfen starke Salpetersäure hinzu, um die Salzsäure zu verjagen und vorhandene organische Substanzen möglichst zu zerstören.

Wenn grosse Mengen organischer Stoffe zugegen sind, empfiehlt es sich, behufs Mineralisirung derselben zunächst mit Salzsäure unter Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat einzudampfen und die eingeführte Salzsäure durch mehrmaliges Abdampfen mit Salpetersäure auszutreiben. Dem störenden Einfluss vorhandener Sulfate und Nitrate wirkt hinzugefügtes Ammoniumnitrat entgegen.

Die Nichtbeachtung der die Ausfällung des Ammoniumphosphomolybdats verlangsamenden oder verhindernden Wirkung von Chloriden und organischen Substanzen hat zur Folge, dass kleine Mengen von Phosphorsäure bei der Analyse übersehen werden.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure befolgt man, je nachdem man den einen oder anderen der oben angegebenen Wege wählt, eine der im Folgenden gegebenen Vorschriften; in jedem Falle aber verfährt man zunächst wie folgt:

1000 bis 2000 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit Salpetersäure stark angesäuert und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Den Rückstand nimmt man behufs völliger Verjagung der Chloride und Zerstörung der vorhandenen organischen Stoffe mindestens zweimal in 50 bis 60 ccm Salpetersäure von 1,4 Vol.

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges., XI (1878), 1638.

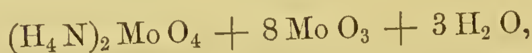
Gew. auf, dampft jedesmal bis nahezu zur Trockne ein und löst schliesslich den Rückstand in ca. 10 ccm verdünnter Salpetersäure.

Zu der klaren, bezw. zu der durch sorgfältiges Filtriren geklärten Flüssigkeit bringt man 40 ccm einer Auflösung von Ammoniummolybdat in Salpetersäure — durch Auflösen von 40 g Ammoniummolybdat in 160 ccm 10 procentigen Ammoniaks und 240 ccm destillirten Wassers und Eingiessen der kalten Lösung in 600 ccm 27,5 procentiger Salpetersäure erhalten —, löst in dem Gemisch 12,5 g krystallisirten Ammoniumnitrats und überlässt dasselbe 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst.

Die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak ist nur dann vollständig, wenn Molybdänsäure im grossen Ueberschuss vorhanden ist, d. h. wenn auf 1 Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure kommen. Bei der Wasseranalyse hat man einen sich aus diesem Verhalten ergebenden Uebelstand aus früher erläuterten Gründen kaum zu befürchten.

Um gleichwohl mit Sicherheit festzustellen, ob man eine hinreichende Menge Molybdänsäurelösung angewendet hat, vermischt man 5 bis 6 ccm der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit dem gleichen Volum des Fällungsmittels und erwärmt einige Zeit auf 40 bis 50°; es darf dabei keine gelbe Fällung mehr entstehen.

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit einer kalten, 20 procentigen Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, deren ersten Antheilen man etwa $1/_{30}$ Volum concentrirter reiner Salpetersäure hinzufügt, um mit Sicherheit die Abscheidung eines in feinen Nadeln krystallisirenden, bei dem Zusammentreffen der Molybdänsäurelösung mit überschüssigem Ammoniumnitrat sich bildenden sauren Ammoniummolybdats:



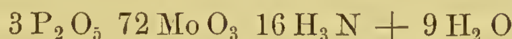
$$(H_4N)_2MoO_4 + 8\,MoO_3 + 3\,H_2O,$$

zu verhindern. Man setzt das Auswaschen fort, bis ein Tropfen des ablaufenden Filtrats, auf dem glühenden Deckel eines Platintiegels verdampft, keinen nennenswerthen Rückstand mehr hinterlässt. Bei dem Auswaschen muss man selbst bei Abwesenheit von Sulfaten oder anderen störenden Salzen dem Waschwasser Ammoniumnitrat hinzusetzen, da phosphormolybdänsaures Ammoniak in reinem Wasser oder verdünnter Salpetersäure merklich löslich ist.

a) Wägen der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat nach Finkener.

Um das phosphormolybdänsaure Ammoniak zur Wägung zu bringen, übergiesst man behufs Entfernung des grössten Theiles des in den Poren des Niederschlages vorhandenen Ammoniumnitrats den Niederschlag einmal mit destillirtem Wasser und spritzt nach dem Ablaufen desselben den Inhalt des Filters in einen gewogenen Porzellantiegel. Die an den Wandungen des Filters haften bleibenden Partikelchen löst man in etwas warmem verdünntem Ammoniak, concentrirt diese Lösung durch Eindampfen, setzt Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, bringt die Lösung schnell in den Porzellantiegel und entfernt die Flüssigkeit durch vorsichtiges Abdampfen. Um die noch vorhandenen Antheile des Ammoniumnitrats zu verjagen, wird der Porzellantiegel schliesslich über einer durch zwei Drahtnetze gekühlten Flamme gelinde geglüht. Die vollständige Verflüchtigung des Ammoniumnitrats ist leicht daran zu erkennen, dass ein dicht über den Porzellantiegel gehaltenes kaltes Uhrglas nicht mehr beschlägt.

Die Zusammensetzung des so behandelten Niederschlages entspricht der Formel:



$$3\,P_2O_5\ 72\,MoO_3\ 16\,H_3N + 9\,H_2O$$

oder



$$2\,[(H_4N)_3PO_4] + (H_4N)_2HPO_4 + 36\,MoO_3.$$

Der Niederschlag enthält demnach 3,794 oder abgerundet 3,8 Proc. Phosphorsäure (P_2O_5). Derselbe ist hygroskopisch und muss nach dem Erkalten im Exsiccator über Schwefelsäure schnell gewogen werden.

Wenn man die gefundenen Milligramme Ammoniumphosphomolybdat durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 ccm Wasser" dividirt und mit 0,038 multiplicirt, so ergeben sich die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Phosphorsäure (P_2O_5).

Beispiel.

1500 ccm Wasser Nr. XXXV. lieferten, auf die soeben erläuterte Weise behandelt, 14,5 mg Ammoniumphosphomolybdat.

100 000 Theile des obigen Wassers enthalten demnach

$$\frac{14{,}5 \times 0{,}038}{15} = 0{,}036 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

Da der Gehalt des phosphormolybdänsauren Ammoniaks an Phosphorsäure nur verhältnissmässig klein ist, kann man in dieser Form noch sehr geringe Mengen von Phosphorsäure mit Sicherheit zur Wägung bringen. Bei dem Glühen des Niederschlages sind allerdings grosse Sorgfalt und einige Uebung unerlässlich, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will.

b) Wägen der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Man löst den auf die oben erläuterte Weise erhaltenen, mit Ammoniumnitrat ausgewaschenen Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak noch feucht in verdünntem warmem Ammoniak auf und setzt darauf eine Lösung von Magnesiumchlorid, welche mit so viel Ammoniumchlorid vermischt ist, dass bei dem Erwärmen mit dem halben Volum concentrirten Ammoniaks keine Trübung entsteht, im mässigen Ueberschusse hinzu. Wenn dadurch nach einigen Minuten der grösste Theil der Phosphorsäure gefällt worden ist, setzt man zur vollständigen Abscheidung derselben noch etwa $^1/_4$ Volum Ammoniakflüssigkeit hinzu und lässt das Ganze ungefähr 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erwärmt es zwei Stunden lang bis auf etwa 40° C., bevor man filtrirt. Der Niederschlag, Ammonium-Magnesiumphosphat, wird mit der Flüssigkeit, in welcher er entstanden ist, auf ein Filter gespült und, nachdem diese vollständig abgelaufen ist, mit einem Gemisch aus drei Theilen Wasser und einem Theil 10procentigen Ammoniaks ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats, mit Salpetersäure und Silbernitrat vermischt, keine weisse Fällung mehr giebt. Man trocknet darauf, glüht unter sehr allmählicher Steigerung der Temperatur und wägt.

Das Gewicht des aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Glührückstandes wird mit 0,639 multiplicirt; man erfährt dadurch die demselben entsprechende Menge Phosphorsäure (P_2O_5).

Dividirt man die so ermittelten Milligramme Phosphorsäure durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 ccm Wasser“, so ergeben sich die in 100000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Phosphorsäure (P_2O_5).

B e i s p i e l.

2000 ccm Wasser Nr. XXXVI. lieferten, nach obiger Vorschrift behandelt, 0,004 mg Magnesiumpyrophosphat.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$\frac{4 \times 0{,}639}{20} = 0{,}127 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

c) Titriren der Phosphorsäure in der essigsauren Auflösung des Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlages mittelst Uranylacetats.

Die Phosphorsäure wird dabei aus der essigsauren Auflösung des Ammonium-Magnesiumphosphats durch Uranylacetatlösung als Uranylphosphat, bezw. Ammonium-Uranylphosphat, gefällt. Das Ende der Reaction wird durch eine Tüpfelprobe ermittelt, nämlich an dem braunen Niederschlage erkannt, welchen der geringste Ueberschuss von Uranylacetat erzeugt, wenn man einen Tropfen der über dem ausgeschiedenen Uranylphosphat stehenden klaren Flüssigkeit mit Ferrocyankalium zusammenbringt. Da Uranylphosphat von Ferrocyankalium ebenfalls gefärbt wird, hat man besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, dass der für die Tüpfelprobe entnommene Tropfen Flüssigkeit nicht Antheile des Niederschlages enthält.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich danach wie folgt:

Man löst den noch feuchten Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat in 6 bis 8 ccm ca. 30 procentiger Essigsäure, verdünnt mit destillirtem Wasser auf circa 30 ccm, erhitzt die Flüssigkeit in einem Becherglase auf 60 bis 80^0 und lässt darauf aus einer Bürette von einer Uranlösung hinzufliessen, von welcher jeder Cubikcentimeter 2 mg Phosphorsäure (P_2O_5) anzeigt, bis ein Tropfen der über dem gut abgesetzten Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, mit einem Tropfen stark verdünnter Kaliumferrocyanidlösung zusammengebracht, soeben eine schwache Bräunung hervorruft.

Multiplicirt man die dazu verbrauchten Cubikcentimeter der Uranlösung mit 2 und dividirt man das Product durch die zum Versuch angewandte Anzahl 100 ccm Wasser, so ergeben sich die in 100 000 Theilen vorhandenen Theile Phosphorsäure (P_2O_5).

Man muss die angegebenen Concentrationsverhältnisse innehalten und darf in Sonderheit keine verdünntere Uranlösung als angegeben anwenden, wenn man zuverlässige Resultate erhalten will [1]).

Beispiel.

5000 ccm Wasser Nr. XXXVI. lieferten, nach obiger Vorschrift behandelt, einen Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlag, dessen Auflösung in Essigsäure zur Ausfällung der darin vorhandenen Phosphorsäure 2,4 ccm Uranlösung erforderte.

100 000 Theile Wasser enthalten daher:

$$2{,}4 \times 2 = \frac{4{,}8}{50} = 0{,}096 \text{ Theile Phosphorsäure } (P_2O_5).$$

In 100 000 Theilen desselben Wassers wurden durch Wägen als Magnesiumpyrophosphat 0,127 Theile Phosphorsäure gefunden.

Wir haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass Phosphorsäure in den natürlichen Wässern, wenn überhaupt, in nur sehr geringen Mengen auftritt.

Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dass man von phosphathaltigen Wässern sehr erhebliche Mengen eindampfen muss, wenn man darin die Phosphorsäure durch Wägen als Magnesiumpyrophosphat oder durch Titriren mit Uranlösung mit einiger Sicherheit bestimmen will. Aus diesem Grunde ist bei der Wasseranalyse den zuletzt erläuterten beiden Methoden das zuerst angeführte Verfahren, nach welchem der Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat direct gewogen wird, in der Regel vorzuziehen.

XXII. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Der Schwefelwasserstoff lässt sich in schwefelwasserstoffhaltigen Wässern auf vergleichend colorimetrischem Wege mit Hülfe von Nitroprussidnatriumlösung bestimmen.

---

[1]) Es ist selbstverständlich, dass man den gleichen Weg einschlagen kann, um in dem bei der Magnesiabestimmung erhaltenen Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlage die Menge der Magnesia zu ermitteln; man hat die verbrauchten Cubikcentimeter der Uranlösung nur mit 1,127 zu multipliciren, um die Menge der in dem Niederschlage vorhandenen Milligramme Magnesia zu erfahren.

Man gebraucht hierzu eine Schwefelwasserstofflösung von bestimmtem Gehalt. Dieselbe bereitet man sich aus gewöhnlichem Schwefelwasserstoffwasser, indem man die Menge des darin enthaltenen Schwefelwasserstoffs durch Titriren mit $^1/_{10}$ normaler Natriumarsenit- und $^1/_{10}$ normaler Jodlösung ermittelt. Man verfährt hierbei auf folgende Weise:

Eine bestimmte überschüssige Menge $^1/_{10}$ Natriumarsenitlösung wird in einer 300 ccm-Flasche mit einem abgemessenen Volum des Schwefelwasserstoffwassers vermischt. Man schüttelt tüchtig um und setzt Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu. Aus der Flüssigkeit, welche nicht nach Schwefelwasserstoff riechen darf (man hätte sonst zu wenig Natriumarsenitlösung angewandt), wird dadurch gelbes Schwefelarsen gefällt, welches sich nach kurzer Zeit vollkommen abscheidet. Man füllt die 300 ccm-Flasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas. Man misst 100 ccm des Filtrats mit einer Pipette ab, bringt sie in ein Glas und wirft zur Sättigung der freien Säure Pulver von Natriumbicarbonat (doppeltkohlensaurem Natrium) hinein. Nachdem man noch etwas Stärkelösung hinzugesetzt hat, lässt man aus einer Glashahnbürette $^1/_{10}$ normale Jodlösung bis zur schwachen Bläuung der Flüssigkeit hinzufliessen. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Jodlösung multiplicirt man mit 3 und zieht das Product von den zum Versuche angewandten Cubikcentimetern $^1/_{10}$ normaler Natriumarsenitlösung ab. Multiplicirt man die Differenz in Cubikcentimetern mit 2,55, so erfährt man die in dem geprüften Schwefelwasserstoffwasser enthaltenen Milligramme Schwefelwasserstoff.

Da Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, wenn diese mit der Luft häufig in Berührung kommt, sich verhältnissmässig leicht zersetzt und der Gehalt des Schwefelwasserstoffwassers aus diesem Grunde bei längerem Stehen und häufigem Gebrauche ein immer geringerer wird, so ist der obige Versuch von Zeit zu Zeit zu wiederholen; auch hat man Sorge zu tragen, die Schwefelwasserstofflösung von bestimmtem Gehalt in möglichst aufgefüllten und gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in einem Wasser verfährt man folgendermaassen:

300 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 5 ccm Natriumcarbonat- und 3 ccm Natriumhydratlösung versetzt. Der dadurch gebildete Niederschlag scheidet sich gewöhnlich nach 1 bis 2 Stunden vollständig ab, worauf man die Flüssigkeit, je nachdem sie ganz oder nur theilweise geklärt ist, abgiesst oder filtrirt. 250 ccm

des Filtrats versetzt man in einer engen Röhre von farblosem Glase mit 1 ccm einer Nitroprussidnatriumlösung, welche 4 g dieses Salzes im Liter enthält. Man schüttelt um und beobachtet die entstandene Rothfärbung. Darauf vermischt man 245 ccm destillirtes Wasser in einer gleich engen Glasröhre mit 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung, 2 ccm Natriumhydratlösung und einer solchen Menge des Schwefelwasserstoffwassers von bestimmtem Gehalt, dass in der zweiten Röhre genau derselbe Farbenton wie in der ersten erzeugt wird. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern des Schwefelwasserstoffwassers ergiebt sich der Gehalt des geprüften Wassers an Schwefelwasserstoff. Man kann hierbei noch Unterschiede in der Färbung wahrnehmen, welche von einem Milliontheil Schwefelwasserstoff herrühren.

Dividirt man die auf die angegebene Weise ermittelten Milligramme Schwefelwasserstoff durch 2,5, so ergeben sich die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen Theile Schwefelwasserstoff.

Will man nach der soeben erläuterten Vorschrift zuverlässige Resultate erhalten, so darf das zu prüfende Wasser grössere Mengen von Schwefelwasserstoff als 2 Theile in 100 000 Theilen oder 2 mg Schwefelwasserstoff in 100 ccm Wasser nicht enthalten; Wässer, welche reicher an Schwefelwasserstoff sind, hat man vor Ausführung des Versuches mit destillirtem Wasser entsprechend zu verdünnen.

Geringere Mengen von Schwefelwasserstoff als 0,1 Theil in 100 000 Theilen Wasser, entsprechend 0,1 mg Schwefelwasserstoff in 100 ccm Wasser, sind nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen.

Die unter den angegebenen Bedingungen durch Nitroprussidnatrium in verschieden concentrirten Lösungen des Schwefelwasserstoffs hervorgerufenen Färbungen unterscheiden sich nicht nur durch grössere oder geringere Intensität, sondern auch durch ihre von einander abweichenden Nuancen; man kann aus diesem Grunde die vergleichend colorimetrische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nicht in ungleichen Volumen mit Hülfe Hehner'scher Cylinder ausführen.

Beispiel.

Das zu dem folgenden Versuche benutzte Schwefelwasserstoffwasser ergab bei der oben vorgeschriebenen Prüfung das nachstehende Resultat:

50 ccm des Schwefelwasserstoffwassers wurden in einer 300 ccm-Flasche mit 29 ccm $^1/_{10}$ normaler Natriumarsenitlösung versetzt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde Salzsäure bis zur deutlich

sauren Reaction hinzugefügt und die Maassflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 100 ccm von der von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas abfiltrirten Flüssigkeit verbrauchten nach dem Neutralisiren mit Natriumbicarbonat und dem Versetzen mit Stärkelösung 5,5 ccm $^1/_{10}$ normaler Jodlösung bis zur Bläuung.

Die zum Versuch angewandten 50 ccm Schwefelwasserstoffwasser enthalten demnach:

29 — 5,5 × 3 = 12,5 × 2,55 = 31,875 mg Schwefelwasserstoff.

1 ccm des betreffenden Schwefelwasserstoffwassers entspricht demnach

0,637 mg Schwefelwasserstoff (H_2S).

300 ccm Wasser Nr. XXXVII. wurden, wie vorgeschrieben, mit Natriumcarbonat und Natriumhydrat behandelt. 250 ccm der von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit gaben auf Zusatz von 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung dieselbe Färbung wie 245 ccm destillirtes Wasser, welchem man 1 ccm Nitroprussidnatrium, 2 ccm Natriumhydratlösung und 5,2 ccm von dem obigen Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt hatte.

100 000 Theile Wasser enthalten demnach

$$\frac{5{,}2 \times 0{,}637}{2{,}5} = 1{,}32 \text{ Theile Schwefelwasserstoff.}$$

XXIII. Bestimmung der organischen Substanzen.

Die reinen, bezw. reineren natürlichen Wässer enthalten gewöhnlich nur sehr geringe Mengen organischer Stoffe, welche aus schwer völlig zu oxydirenden Verbindungen, den sogenannten Huminsubstanzen, bestehen. Man hat versucht, darunter einzelne Körper von einander zu unterscheiden und den sich etwas verschieden verhaltenden Stoffen auch Namen, wie Quellsäure, Quellsatzsäure, Huminsäure, Geïnsäure u. s. f., gegeben. Alle diese Körper sind indessen chemisch noch durchaus ungenügend charakterisirt, und die darüber vorliegenden Angaben können auch in analytischer Beziehung Interesse nicht beanspruchen.

In einem früheren Capitel (S. 20) haben wir bereits dargethan, dass organische Verbindungen in grosser Anzahl in diejenigen Wässer übergehen können, welche einem mit organischen Abfällen durchsetzten Boden entstammen. Die dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen haben sehr verschiedene Eigen-

schaften. Einige sind ungemein leicht zersetzlich, andere beständig, manche verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, viele bleiben beim Abdampfen des Wassers zurück, ein Theil dieser Körper ist basischer, ein anderer Theil saurer Natur und wieder ein anderer Theil verhält sich wesentlich indifferent. Bei dieser Verschiedenheit der Eigenschaften ist es ohne Weiteres verständlich, dass es ein einheitliches Verfahren zur Bestimmung der Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe nicht geben kann.

Die quantitative Bestimmung einzelner organischer Verbindungen bietet bei der Wasseranalyse um deswegen grosse Schwierigkeiten dar, weil gewöhnlich selbst in stark verunreinigten Wässern nur äusserst geringe Mengen von diesen Stoffen vorkommen. Gleichwohl unterliegt es keinem Zweifel, dass die Aufgabe, einzelne wohl charakterisirte organische Verbindungen in einem Wasser quantitativ zu bestimmen, gelöst werden wird, sobald die Lösung dieser Aufgabe erhebliches Interesse bietet. Das ist aber noch nicht der Fall. Zur Zeit wird vielmehr von dem Analytiker wesentlich nur die Beantwortung der Fragen verlangt, ob ein Wasser beachtenswerthe Mengen organischer Verunreinigungen enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige organische Verbindungen befinden.

Wir haben bereits S. 56 erläutert, dass die Menge der in einem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe sich annähernd ermitteln lässt, indem man die Menge der in den Abdampfrückstand des Wassers übergegangenen Mineralsalze bestimmt und das Gesammtgewicht derselben von dem Gewicht des Abdampfrückstandes abzieht.

Will man diese allerdings recht langwierige Methode, die mit den unvermeidlichen Fehlern der Differenzbestimmungen behaftet ist und bei welcher die in dem Wasser vorhandenen mit Wasserdämpfen flüchtigen organischen Stoffe keine Berücksichtigung finden, nicht befolgen, so muss man sich damit begnügen, zu ermitteln, ob in dem Wasser grössere oder geringere Mengen organischer Substanzen durch gewisse, unschwer bestimmbare, allgemeine oder allgemeinere Eigenschaften der organischen Stoffe, bezw. der stickstoffhaltigen organischen Stoffe, angezeigt werden.

Die für analytische Zwecke in dieser Beziehung wichtigen allgemeinen, bezw. allgemeineren Eigenschaften der organischen Verbindungen sind die folgenden:

1) Die in Wasser löslichen organischen Verbindungen wirken mit wenigen Ausnahmen reducirend auf Kaliumpermanganat ein und entfärben in Folge dessen die rothen Lösungen dieses Salzes.

Zwar werden dabei die organischen Verbindungen nur zum Theil mineralisirt, d. h. soweit ihr Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Betracht kommt, nur zum Theil zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff oxydirt.

Da gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen zur vollständigen Mineralisirung verschiedene Mengen von Sauerstoff oder von dem den Sauerstoff übertragenden Salze Kaliumpermanganat bedürfen, und da ausserdem, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, die Mineralisirung der organischen Körper durch Kaliumpermanganat durchaus nicht gleichartig verläuft und nicht immer vollständig erfolgt, so lässt sich aus der leicht bestimmbaren Menge Kaliumpermanganat, welche von den organischen Substanzen eines bestimmten Wasserquantums reducirt wird, nur im Allgemeinen schliessen, ob das betreffende Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält. Es kann nach den vorstehenden Erläuterungen nicht davon die Rede sein, dass einer bestimmten Menge Kaliumpermanganat unter allen Umständen ein bestimmter Gehalt des Wassers an organischen Stoffen entspricht, und durch ein und dieselbe Menge reducirten Kaliumpermanganats werden in verschiedenen Wässern nur dann gleiche Mengen organischer Stoffe angezeigt, wenn die in den verschiedenen Wässern vorhandenen Gemische organischer Verbindungen gleichartige sind.

Wichtig ist, dass sowohl die mit Wasserdämpfen flüchtigen, als auch die in den Abdampfrückstand des Wassers übergehenden organischen Stoffe des Wassers reducirend auf Kaliumpermanganat einwirken.

2) Aus den in Wasser löslichen stickstoffhaltigen organischen Stoffen wird je nach ihrer Natur bei der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung der Stickstoff mehr oder weniger vollständig als Ammoniak abgespalten. Da die verschiedenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wechselnde Mengen von Stickstoff enthalten und die Abspaltung desselben als Ammoniak bei verschiedenen stickstoffhaltigen Körpern ungleichartig erfolgt, gestatten die leicht bestimmbaren Mengen von Ammoniak, welche bei Einwirkung einer alkalischen Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Stoffen eines bestimmten Wasserquantums erhalten werden, ebenfalls nur einen bedingten Rückschluss, ob in dem untersuchten Wasser viel oder wenig stickstoffhaltige organische Stoffe vorkommen.

3) Der Kohlenstoff derjenigen schwer flüchtigen oder mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen, welche

bei dem Abdampfen eines grösseren Wasserquantums auf ein geringes Volum zurückbleiben, lässt sich nahezu vollständig in leicht bestimmbare Kohlensäure überführen, wenn man die in der concentrirten Lösung vorhandenen organischen Stoffe einige Zeit mit einem Gemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhitzt. Auf diesem Wege lässt sich der Kohlenstoffgehalt der in einem bestimmten Wasserquantum vorhandenen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Stoffe annähernd genau bestimmen. Da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer Verbindungen wechselnde Mengen von Kohlenstoff enthalten, gestatten auch die Ergebnisse dieser Bestimmung nur einen allgemeineren Rückschluss auf die Menge der in dem untersuchten Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Stoffe.

4) Der Kohlenstoff und Stickstoff der in dem Abdampfrückstand eines Wassers befindlichen organischen Stoffe lässt sich nach bekannten Methoden der Elementar- und Gasanalyse bestimmen, wenn man Sorge getragen hat, dass in den Abdampfrückstand Kohlensäure, Salpetersäure und salpetrige Säure nicht übergehen können und dass auch Ammoniak darin entweder gar nicht oder in vorher genau ermittelter Menge enthalten ist.

Bei dem Einschlagen dieses Weges finden die mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen organischen Stoffe keine Berücksichtigung, und über die Menge der in den Abdampfrückstand übergehenden organischen, bezw. stickstoffhaltigen organischen Stoffe erhält man wiederum in dem im Vorstehenden mehrfach erläuterten Sinne nur einen allgemeineren und keineswegs bestimmten Aufschluss, da gleiche Gewichtsmengen verschiedener organischer, bezw. stickstoffhaltiger organischer Stoffe wechselnde Mengen von Kohlenstoff, bezw. von Kohlenstoff und Stickstoff, enthalten.

Aus den angestellten Betrachtungen erhellt, dass man unter Zuhülfenahme der sub 1, 2, 3 und 4 erläuterten allgemeinen oder allgemeineren Eigenschaften thatsächlich niemals dazu gelangt, die Gesammtmenge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, bezw. die Menge der darin befindlichen stickstoffhaltigen organischen Substanzen, in demselben Sinne quantitativ zu bestimmen, wie sich in dem Wasser eine einzelne Mineralverbindung, z. B. Schwefelsäure, quantitativ bestimmen lässt, dass sich aber aus der quantitativen Bestimmung der obigen allgemeinen Eigenschaften doch wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Fragen ergeben, ob ein Wasser viel oder wenig organische Stoffe enthält und ob sich darunter viel stickstoffhaltige organische Körper befinden.

Da es sich bei der Wasseranalyse, wie wir bereits hervorgehoben haben, besonders um die Beantwortung dieser allgemeinen Fragen handelt, so ist die quantitative Bestimmung der sub 1, 2, 3 und 4 erläuterten allgemeineren Eigenschaften von wesentlicher Bedeutung.

Wir beschreiben von den dazu in Vorschlag gebrachten Methoden im Folgenden diejenigen eingehend, welche sich nach unseren Erfahrungen bei der Wasseranalyse bewährt haben.

Wir werden in einem folgenden Capitel die Tragweite dieser Verfahren weiter beleuchten und im Anschluss daran erörtern, warum wir dieselben anderen, für die Zwecke der Wasseranalyse ebenfalls empfohlenen Methoden vorziehen.

1. Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat. (Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.)

a) Methode von Kubel.

Man bestimmt dabei die Menge Kaliumpermanganat, welche durch die organischen Stoffe in einem abgemessenen Volum mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers bei zehn Minuten langem Sieden reducirt werden, oder die der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat entsprechende, zur Oxydation der organischen Substanzen verwandte Menge Sauerstoff.

Der Versuch wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

100 ccm des zu prüfenden Wassers, welche man mit einer Pipette oder besser, um das Einfliessen von Speichel jedenfalls zu verhüten, mit einer Maassflasche abgemessen hat, werden in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit verdünnter, auf $^1/_{100}$ normale Oxalsäure gestellter Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man zehn Minuten lang hat sieden lassen, setzt man 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäure hinzu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung.

Man zieht von der Gesammtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3,16}{x}$, wenn man die Theile Kaliumpermanganat, mit $\frac{0,8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100 000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen verbraucht worden sind. x bezeichnet hierbei die Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entsprechen.

Beispiele.

9,9 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

1) 100 ccm Wasser Nr. I. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 15 ccm der obigen Chamäleonlösung versetzt und zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 4,4 ccm Chamäleonlösung.

$$15 + 4,4 = 19,4. \quad 19,4 - 9,9 = 9,5.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{9,5 \times 3,16}{9,9} = 3,03 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{9,5 \times 0,8}{9,9} = 0,77 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

2) 100 ccm Wasser Nr. II. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 10 ccm der obigen Chamäleonlösung versetzt und zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Chamäleonlösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 4,4 ccm Chamäleonlösung.

$$10 + 4,4 = 14,4. \quad 14,4 - 9,9 = 4,5.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{4,5 \times 3,16}{9,9} = 1,43 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{4,5 \times 0,8}{9,9} = 0,36 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

11,3 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

3) 100 ccm Wasser Nr. III. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 10 ccm der soeben erwähnten Chamäleonlösung versetzt und zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte bis zur schwachen Röthung noch 6,6 ccm Chamäleonlösung.

$$10 + 6,6 = 16,6. \quad 16,6 - 11,3 = 5,3.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{5,3 \times 3,16}{11,3} = 1,48 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{5,3 \times 0,8}{11,3} = 0,37 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

4) 100 ccm Wasser Nr. IV. wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit 10 ccm der soeben erwähnten Chamäleonlösung versetzt und zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt. Die rothe Flüssigkeit wurde durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung vollständig entfärbt und gebrauchte zur schwachen Röthung noch 8,3 ccm Chamäleonlösung.

$$10 + 8,3 = 18,3. \quad 18,3 - 11,3 = 7.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{7 \times 3,16}{11,3} = 1,96 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{7 \times 0,8}{11,3} = 0,49 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

b) Methode von Schulze.

Dieses Verfahren ermittelt ebenfalls die Menge Kaliumpermanganat, welche durch die in einem abgemessenen Wasservolum

vorhandenen organischen Stoffe bei kurzem Erhitzen reducirt wird; nur bewirkt man dabei die Oxydation der organischen Substanzen zuerst in alkalischer Lösung und führt den Process in saurer Lösung zu Ende.

Die Bestimmung wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt:

Man misst 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit einer Pipette oder besser, um das Einfliessen von Speichel vollständig auszuschliessen, mit einer Maassflasche ab, lässt dieselben in einen circa 300 ccm fassenden, wohl gereinigten Kolben fliessen und setzt $^1/_2$ ccm Natronlauge (1 : 2) und 10 ccm, bei stark verunreinigten Wässern 15 ccm, verdünnter, mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirter Chamäleonlösung hinzu. Man erhitzt und hält die Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang im Sieden, lässt sodann auf 50 bis 60° erkalten und fügt 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.) und 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung hinzu. Den Zusatz der Chamäleonlösung bei Beginn des Versuches regulirt man so, dass die Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch deutlich roth gefärbt erscheint. Die Färbung wird durch die hinzugesetzte Oxalsäure nach kurzer Zeit zerstört; Umschütteln und gelindes Erwärmen beschleunigen die Entfärbung. Erst wenn die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, lässt man neue Mengen der Chamäleonlösung hinzufliessen und fährt damit fort, bis ein Tropfen dieser Lösung eine mindestens fünf Minuten andauernde schwache Röthung der Flüssigkeit hervorruft.

Man zieht von der Gesammtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung erforderlichen Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3,16}{x}$, wenn man die Theile Kaliumpermanganat, mit $\frac{0,8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoff erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind. x bezeichnet hierbei die Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entsprechen.

Beispiele.

9,9 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten verdünnten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

1) 100 ccm Wasser Nr. I. wurden mit 15 ccm der obigen Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 ccm $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 5 ccm Chamäleonlösung hinzusetzen.

$$15 + 5 = 20. \quad 20 - 9{,}9 = 10{,}1.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{10{,}1 \times 3{,}16}{9{,}9} = 3{,}22 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{10{,}1 \times 0{,}8}{9{,}9} = 0{,}81 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

2) 100 ccm Wasser Nr. II. wurden mit 10 ccm der obigen Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 ccm $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 4,5 ccm Chamäleonlösung hinzufügen.

$$10 + 4{,}5 = 14{,}5. \quad 14{,}5 - 9{,}9 = 4{,}6.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{4{,}6 \times 3{,}16}{9{,}9} = 1{,}47 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{4{,}6 \times 0{,}8}{9{,}9} = 0{,}37 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

11,3 ccm der bei den folgenden Versuchen benutzten Chamäleonlösung entsprachen 10 ccm $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäurelösung.

3) 100 ccm Wasser Nr. III. wurden mit 10 ccm der eben erwähnten Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 ccm $\frac{1}{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 6,6 ccm Chamäleonlösung hinzufügen.

$$10 + 6{,}6 = 16{,}6. \quad 16{,}6 - 11{,}3 = 5{,}3.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{5,3 \times 3,16}{11,3} = 1,48 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{5,3 \times 0,8}{11,3} = 0,37 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

4) 100 ccm Wasser Nr. IV. wurden mit 10 ccm der soeben erwähnten Chamäleonlösung etc. gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch 10 ccm $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung entfärbt. Um eine abermalige Röthung der Flüssigkeit zu bewirken, musste man noch 8,6 ccm Chamäleonlösung hinzufügen.

$$10 + 8,6 = 18,6. \quad 18,6 - 11,3 = 7,3.$$

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser sind daher erforderlich:

$$\frac{7,3 \times 3,6}{11,3} = 2,04 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

oder:

$$\frac{7,3 \times 0,8}{11,3} = 0,51 \text{ Theile Sauerstoff.}$$

2. Bestimmung des durch eine alkalische Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers abspaltbaren Ammoniaks. (Bestimmung des Albuminoidammoniaks.)

Nach Wanklyn, Chapman und Smith [1]).

Dieses Verfahren ist auf die in der Einleitung zu den „Bestimmungen der organischen Substanzen“ bereits erwähnte Eigenschaft der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen begründet, unter der Einwirkung einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung je nach ihrer Natur den darin vorhandenen Stickstoff mehr oder weniger vollständig in der Form von Ammoniak abzugeben.

Man verbindet die Bestimmung des Albuminoidammoniaks zweckmässig mit der Bestimmung des im Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks durch Destillation nach Miller.

---

1) Journ. Chem. Soc. N. S. Vol. V, 591. Siehe auch J. Alfred Wanklyn, Water-Analysis, London, Trübner & Co., Ludgate Hill.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich wie folgt:

500 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine mit grösster Sorgfalt gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus mit einem Glasstöpsel verschliessbar ist und welche bis zu zwei Dritttheilen von dem obigen Wasservolum angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen der Flüssigkeit beim Destilliren vermieden. Man setzt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung hinzu und destillirt so schnell als möglich, indem man die Retorte direct mit der Flamme eines Dreibrenners erhitzt. Um ein Zerspringen der Retorte zu verhüten, darf die Flamme nur den mit Wasser erfüllten Theil der Retorte berühren; auch empfiehlt es sich, die Flamme anfangs hin und her zu bewegen und von Zeit zu Zeit das an den kalten Aussenflächen der Retorte condensirte Wasser mit einem Tuche zu entfernen. Das Destillat wird in zwei engen Cylindern aus farblosem Glase aufgefangen, welche durch 100 ccm Wasser bis zu gleicher Höhe (16 bis 18 cm) angefüllt werden und an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind. Sobald der zweite Cylinder vollgelaufen ist, unterbricht man für einige Augenblicke die Destillation. Die beiden Cylinder enthalten die gesammte Menge fertig gebildeten Ammoniaks, welches in den zum Versuch angewandten 500 ccm Wasser vorhanden ist und nach der S. 116 abgedruckten Anleitung bestimmt werden kann.

Man entfernt von der Retorte den Glasstöpsel, steckt durch den Tubus einen sorgfältig gesäuberten Glastrichter, giesst unter gelindem Umschütteln der Retorte 50 ccm der stark alkalischen Kaliummanganatlösung, deren Bereitung unter „Reagentien und titrirte Lösungen zur quantitativen Prüfung“ genau beschrieben ist, ein, setzt den Glasstopfen auf und destillirt schnell von Neuem 150 ccm über. Man fängt dieselben in einem Cylinder, welcher bei 100 ccm, und in einem zweiten Cylinder, welcher bei 50 ccm mit einer Marke versehen ist, auf. Gewöhnlich gehen in den zweiten Cylinder bestimmbare Mengen von Ammoniak nicht mehr über. Ist das der Fall, so müssen weitere 50 ccm Flüssigkeit übergetrieben werden, welche man verwendet, um zu constatiren, dass die angestrebte Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu Ende gekommen ist.

Das Ammoniak wird auch in diesem Destillat colorimetrisch mittelst Nessler'scher Lösung nach der Seite 116 abgedruckten Vorschrift bestimmt.

Beispiel.

1) Von 500 ccm Wasser Nr. XXXVIII. wurden nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung 200 ccm und später nach dem Hinzufügen der alkalischen Kaliummanganatlösung 150 ccm abdestillirt.

In den zuerst erwähnten 200 ccm des Destillats wurden auf colorimetrischem Wege 0,09 mg Ammoniak gefunden.

100 000 Theile Wasser Nr. XXXVIII. enthalten daher:

$$\frac{0,09}{5} = 0,018$$ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.

In den später übergegangenen 150 ccm des Destillats wurden 0,13 mg Ammoniak gefunden.

Die in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XXXVIII. enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe liefern danach:

$$\frac{0,13}{5} = 0,026$$ Theile Albuminoidammoniak.

2) Von 500 ccm Wasser Nr. XXXIX. wurden nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung 200 ccm und nach dem Hinzufügen der alkalischen Kaliummanganatlösung 150 ccm abdestillirt.

In den zuerst überdestillirten 200 ccm wurden 0,01 mg Ammoniak gefunden.

100 000 Theile Wasser Nr. XXXIX. enthalten daher:

$$\frac{0,01}{5} = 0,002$$ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.

In den später überdestillirten 150 ccm wurden 0,08 mg Ammoniak gefunden.

Die in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XXXIX. enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Stoffe liefern danach:

$$\frac{0,08}{5} = 0,016$$ Theile Albuminoidammoniak.

3. Bestimmung des Kohlenstoffs in den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen des Wassers.

Nach Wolff, Degener und Herzfeld.

Der Kohlenstoff der in Wasser gelösten nicht flüchtigen organischen Substanzen lässt sich vollständig in leicht bestimmbare Kohlensäure überführen, wenn man die concentrirte Lösung der organischen Verbindungen nach Zusatz von einem Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure längere Zeit erhitzt.

Wolff[1]) hat dieses Verhalten zur Bestimmung des Kohlenstoffs der Humussubstanzen benutzt, und Degener[2]) hat darauf ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs der in verunreinigten Wässern vorhandenen organischen Substanzen begründet, welches Degener und Maercker[3]) bei einer ausgedehnten amtlichen Untersuchung von Fabrikwässern mit Erfolg in Anwendung gebracht haben. Die Degener'sche Methode ist von A. Herzfeld[4]) durch Beseitigung des nachtheiligen Einflusses, welchen Chloride dabei ausübten, wesentlich verbessert und dadurch zu einem praktischen, bei der Wasseranalyse allgemein anwendbaren Verfahren umgestaltet worden.

Nach unseren Erfahrungen geschieht die Ausführung der Bestimmung zweckmässig in folgender Weise:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohl gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist und welche von dem angewandten Wasserquantum bis zu zwei Dritttheilen angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden.

---

[1]) Siehe Paul Degener, Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1882. S. 64.

[2]) loc. cit.

[3]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1884. Beilage zum Augustheft.

[4]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches 1886, Septemberheft, S. 754 und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (1886) XIX, 2618.

Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen beim Destilliren vermieden. Man erhitzt die Retorte in der S. 245 beschriebenen Weise direct mit einem Dreibrenner und destillirt je nach der angewandten Wassermenge 250 bis 700 ccm ab.

In neutraler Lösung mit Wasserdämpfen flüchtige organische Stoffe gehen dabei in das Destillat über. Man fängt das Destillat zweckmässig in einem calibrirten Gefäss auf und unterwirft einen abgemessenen Theil desselben der Methode von Kubel, um additionell festzustellen, ob von flüchtigen organischen Körpern beachtenswerthe Mengen in dem dem Versuch unterworfenen Wasser zugegen sind.

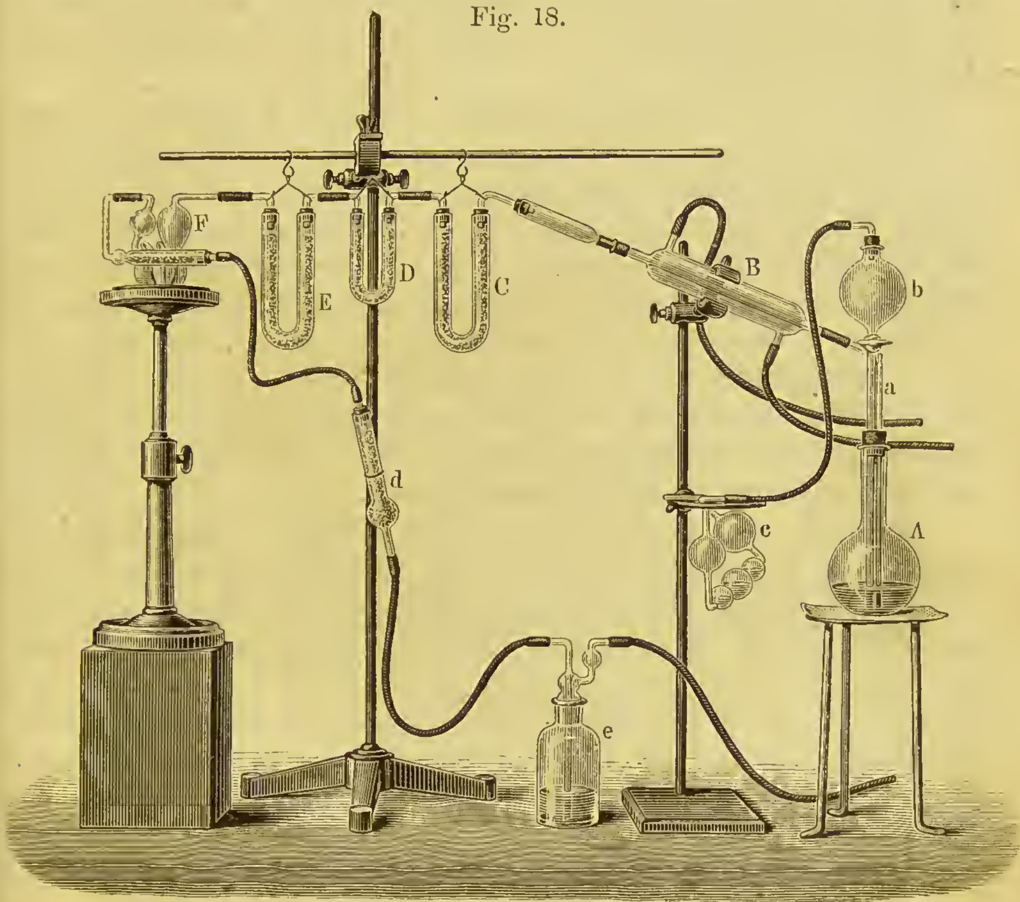
Vor dem Eindampfen müssen alkalisch reagirende Wässer mit Kohlensäure gesättigt und sauer reagirende Wässer mit Natriumcarbonat genau neutralisirt werden.

Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird an einem vor Staub sorgfältig geschützten Orte in einer Glas- oder Platinschale auf dem Dampfbade auf ca. 15 ccm eingedampft. Die concentrirte Lösung bringt man in den ca. 250 bis 300 ccm fassenden Kolben *A* des umstehend abgebildeten Apparates. Die inzwischen wohl verschlossen bei Seite gestellte Retorte, sowie die Abdampfschale spült man zusammen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure auf 3 Vol. Wasser) sorgfältig aus und vereinigt die Waschflüssigkeit mit der in dem Kolben *A* befindlichen Lösung. Die durch die hinzugefügte Schwefelsäure aus den Carbonaten des Wassers in Freiheit gesetzte Kohlensäure wird durch Erwärmen der Flüssigkeit auf ca. 50°, Umschwenken des Kolbens und mehrfaches Aussaugen der darin befindlichen Luft ausgetrieben und vollständig entfernt. Unter den angegebenen Bedingungen ist das Entweichen leicht flüchtiger organischer Säuren nicht zu befürchten. Man lässt den Kolben *A* nebst Inhalt erkalten, fügt 10 g fein gepulvertes Kaliumbichromat hinzu und schaltet den Kolben *A* alsbald in den Apparat ein. Die Einrichtung desselben ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Der Kolben *A* wird mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung steckt das in die Flüssigkeit des Kolbens *A* eintauchende Thermometer *a*. In der zweiten Durchbohrung befindet sich der Kugeltrichter *b*, dessen Abflussrohr ebenfalls bis nahe an den Boden des Kolbens *A* reicht und dessen obere Oeffnung mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist.

In der Durchbohrung dieses Stopfens steckt ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparat *c* verbunden ist. Dieser Apparat hat den Zweck, Luft, welche im Verlauf des Versuches durch den Hauptapparat gesogen wird, von Kohlensäure zu befreien.

In die dritte Durchbohrung des auf dem Kolben *A* sitzenden Stopfens ist das unter einem stumpfen Winkel gebogene Kühlrohr des Kühlers *B*, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend,

Fig. 18.



eingefügt. Der aufsteigende Kühler *B* ist mit dem U-Rohr *C*, dieses mit dem U-Rohr *D*, dieses mit dem U-Rohr *E* und dieses mit dem Kaliapparat *F* verbunden. Die U-Rohre *C* und *E* sind 16 cm hoch und ca. 14 mm weit, *D* ist ca. 9 cm hoch und 10 mm weit. *C* und *E* sind mit Chlorcalcium gefüllt. Man leitet durch die U-Rohre *C* und *E* vor dem Einschalten in den Apparat abwechselnd einen Strom von Kohlensäure und trockener Luft, um etwa vorhandenes basisches Calciumchlorid mit Kohlensäure zu sättigen und die überschüssige Kohlensäure daraus wieder zu ver-

drängen. Das U-Rohr *D* ist mit grobkörnig gepulvertem metallischem Antimon gefüllt.

C und *E* dienen dazu, das in dem Kühler *B* nicht condensirte Wasser zurückzuhalten, und das gepulverte Antimon in *D* hat den Zweck, freies Chlor zu binden, welches sich bei Einwirkung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf vorhandene Chloride entwickelt. Es empfiehlt sich, das Antimon in *D* nach wiederholtem Gebrauch mit Königswasser kurze Zeit anzuätzen, mit Salzsäure zu waschen und schliesslich rasch zu trocknen, damit das Absorptionsvermögen des Antimons für freies Chlor nicht abgeschwächt werde.

Der mit dem üblichen Kalirohr versehene Kaliapparat *F* ist gewogen und dient zur Aufnahme der während des Versuches entwickelten Kohlensäure. Das damit verbundene Glasrohr *d* ist im oberen Theile mit Chlorcalcium und im unteren Theile mit Kalistücken gefüllt; es soll verhindern, dass von aussen Kohlensäure und Wasserdämpfe rückwärts in den gewogenen Kaliapparat gelangen.

Mit dem Glasrohr *d* schliesst der Apparat ab, so lange dadurch nicht Luft gesogen wird. Soll das geschehen, so verbindet man *d* mit der Waschflasche *e*, welche concentrirte Schwefelsäure enthält und durch einen Kautschukschlauch mit einem Aspirator, bezw. der Wasserluftpumpe, in Verbindung steht.

Nachdem man in der beschriebenen Weise den Kolben *A* beschickt hat, bringt man 50 bis 60 ccm eines Gemisches aus 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser in den Kugeltrichter *b*, setzt den Stopfen auf denselben, öffnet den Glashahn und lässt die Schwefelsäure allmählich in den Kolben *A* fliessen. Man hält die Temperatur der darin befindlichen Flüssigkeit während einer halben Stunde auf 50 bis 55° und steigert das Erhitzen während der zweiten halben Stunde allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit, was man 5 bis 10 Minuten andauern lässt. Alsdann verbindet man *d* mit *e*, saugt zehn Minuten lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, schaltet den Kaliapparat *F* aus und bestimmt nach 20 Minuten die Gewichtszunahme desselben, woraus sich unmittelbar die Menge Kohlensäure ergiebt, welche aus den mit Wasserdämpfen in neutraler Lösung nicht flüchtigen organischen Substanzen des untersuchten Wassers entstanden ist.

Multiplicirt man die so festgestellten Milligramme Kohlensäure mit 0,273 und dividirt man das Product durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 ccm Wasser“, so erhält man die Theile Kohlenstoff, welche den in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen entsprechen.

Beispiele.

1) 1000 ccm Wasser Nr. XL. lieferten bei dem Concentriren durch Destillation ein Destillat, von welchem die zuerst übergegangenen 100 ccm 0,24 Theile Kaliumpermanganat reducirten oder 0,06 Theile Sauerstoff aufnahmen. Die späteren Antheile des Destillats wirkten auf Kaliumpermanganat nicht mehr ein.

Das Wasser Nr. XL. enthält demnach kleine Mengen von in neutraler Lösung flüchtigen organischen Verbindungen.

Die obige Wasserprobe lieferte nach dem in vorgeschriebener Weise ausgeführten Eindampfen auf ca. 15 ccm bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 87 mg Kohlensäure.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in 100 000 Theilen des Wassers befindlichen organischen Substanzen enthalten demnach:

$$\frac{87 \times 0,273}{10} = 2,37 \text{ Theile Kohlenstoff.}$$

Für die Zwecke eines später anzustellenden Vergleiches bemerken wir weiter, dass die organischen Substanzen in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XL. in saurer Lösung (nach Kubel geprüft) direct 2,62 Theile Kaliumpermanganat reducirten oder 0,66 Theile Sauerstoff zur Oxydation bedurften.

2) 1000 ccm Wasser Nr. XLI. lieferten bei dem Concentriren durch Destillation ein Destillat, welches auf Kaliumpermanganat nicht reducirend wirkte.

Das Wasser Nr. LXI. enthält daher, soweit die Chamäleonprobe darüber Auskunft giebt, keine in neutraler Lösung flüchtige organische Verbindungen.

Die obige Wasserprobe lieferte nach dem in vorgeschriebener Weise ausgeführten Eindampfen auf ca. 15 ccm bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure 25 mg Kohlensäure.

Die mit Wasserdämpfen in neutraler Lösung nicht flüchtigen, in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XLI. befindlichen organischen Substanzen enthalten demnach:

$$\frac{25 \times 0,273}{10} = 0,68 \text{ Theile Kohlenstoff.}$$

Für die Zwecke eines später anzustellenden Vergleiches bemerken wir weiter, dass die organischen Substanzen in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XLI. 1,70 Theile Kaliumpermanganat reducirten, bezw. 0,43 Theile Sauerstoff zur Oxydation erforderten.

4. Bestimmung des Stickstoffs in den in dem Abdampfrückstand des Wassers vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen.

Nach Dittmar und Robinson[1]).

Der Stickstoff der in dem Abdampfrückstand vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen lässt sich durch Glühen mit Natronkalk in leicht bestimmbares Ammoniak überführen; nur hat man Sorge zu tragen, dass bei diesem Process nicht Ammoniak entwickelt wird, welches anderen Quellen entstammt. Man hat daher mit grösster Peinlichkeit darauf zu achten, dass die bei der nachstehenden Methode in Anwendung kommenden Reagentien selbst nicht Spuren vom Ammoniak enthalten, und muss ausserdem Vorkehrungen treffen, welche verhindern, dass fertig gebildetes Ammoniak, sowie Salpetersäure und salpetrige Säure in den Abdampfrückstand übergehen. Etwa vorhandenes fertig gebildetes Ammoniak wird, indem man aus der zu untersuchenden Wasserprobe nach Zusatz von wenig Natriumcarbonat einen Theil abdestillirt, entfernt und kann im Destillat (siehe Methode von Miller, Seite 116) alsbald colorimetrisch bestimmt werden. In der durch Abdestilliren concentrirten Flüssigkeit werden etwa vorhandene Nitrate und Nitrite durch Erwärmen mit schwefliger Säure und Eisenchlorid zerstört, und dabei wird gleichzeitig die Kohlensäure aus den Carbonaten des Wassers ausgetrieben.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich demnach wie folgt:

500 bis 1000 ccm des zu prüfenden Wassers werden in eine wohl gereinigte Retorte gebracht, deren Tubus durch einen Glasstöpsel verschliessbar ist und welche von dem angewandten Wasserquantum bis zu zwei Dritttheilen angefüllt wird. Der ausgezogene und an der ausgezogenen Stelle im stumpfen Winkel nach unten gebogene Hals der Retorte wird mittelst eines durchbohrten, gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden.

Der zusammengestellte Apparat besteht also aus einer aufwärts gerichteten Retorte und einem absteigenden Kühler. Durch diese Anordnung wird ein etwaiges Ueberspritzen beim Destilliren vermieden. Man fügt 3 ccm ammoniakfreie Natriumcarbonatlösung

---

[1]) Chem. News 1877. Vol. XXXVI, 26.

hinzu und erhitzt die Retorte auf die Seite 245 beschriebene Weise direct mit einem Dreibrenner. Man destillirt je nach der angewandten Wassermenge 250 bis 700 ccm über und verwerthet, wie schon bemerkt, das Destillat zweckmässig zur colorimetrischen Bestimmung des in dem Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks.

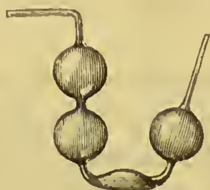
Zu der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit setzt man 30 ccm einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure und nach fünf Minuten einige Tropfen Eisenchlorid. Man erhitzt zwanzig Minuten lang gelinde, so dass ein Ueberdestilliren nicht stattfindet, fügt eine kleine Menge Natriumsulfit hinzu, um etwa erzeugte Schwefelsäure zu binden, bringt den Retorteninhalt unter sorgfältigem Ausschwenken der Retorte mit der sauren Flüssigkeit, sowie mehrfachem Nachspülen mit destillirtem Wasser in eine Glas- oder Platinschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne. Sollten die Resultate anderweitiger, mit dem betreffenden Wasser angestellter Versuche voraussehen lassen, dass sich dabei ein nur geringer Rückstand ergiebt, so setzt man, noch ehe das Eindampfen ganz zu Ende gekommen ist, eine kleine Menge eines von jeder Spur Ammoniak freien Salzes, Kaliumsulfat, geschmolzenes Natriumacetat u. s. f. hinzu, um den Abdampfrückstand zu vergrössern.

Man zieht alsdann ein 40 bis 44 cm langes, enges Verbrennungsrohr an der einen Seite zu einer nach aufwärts gebogenen Spitze aus, füllt das hintere Ende auf eine Strecke von 8 cm mit frisch ausgeglühtem, von Stickstoffverbindungen, namentlich Salpetersäure, völlig freiem Natronkalk, löst den Abdampfrückstand mittelst eines sauberen Spatels möglichst von den Wandungen des Gefässes los, mischt denselben mit Natronkalk, bringt das Gemisch in das Verbrennungsrohr, spült die Abdampfschale wiederholt mit Natronkalk aus, füllt das Verbrennungsrohr schliesslich mit letzterem an und legt einen Pfropfen von frisch ausgeglühtem Asbest vor. Man stellt durch vorsichtiges Klopfen eine freie Rinne her und verbindet das Rohr sodann mit dem bei den Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp und Will gewöhnlich gebrauchten Absorptionsapparat von der Form *A* oder einer Peligot'schen Kugelröhre von der Form *B*.

Der eine oder andere Apparat wird mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser gefüllt, welches man mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert hat. Das ausgezogene hintere Ende des Verbrennungsrohres wird durch einen Kautschukschlauch mit der mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Waschflasche

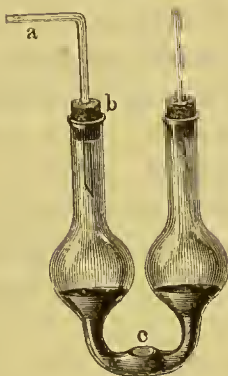
eines constanten Wasserstoffentwickelungsapparates verbunden, worauf man die Luft aus dem Apparat vollständig durch Wasserstoff verdrängt. Sobald dies geschehen ist, erhitzt man das Verbrennungsrohr in einem schwachen Wasserstoffstrome, von vorn nach hinten fortschreitend, zum Glühen.

Fig. 19.



A.

Fig. 20.



B.

Nach Beendigung dieser Operation entleert man den Inhalt des vorgelegten Absorptionsgefässes in einen Cylinder, welcher bei 100 ccm eine Marke trägt, spült wiederholt mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser nach, neutralisirt mit ammoniakfreier Natronlauge, füllt bis zur Marke mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser auf und bestimmt den Ammoniakgehalt der in dem Cylinder enthaltenen Flüssigkeit colorimetrisch nach der Seite 116 abgedruckten Anleitung.

Der Stickstoffgehalt der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen ist nicht sehr bedeutend und tritt gewöhnlich hinter den Kohlenstoffgehalt dieser Stoffe weit zurück. Aus diesem Grunde liefert bei der Wasseranalyse die Bestimmung des organischen Stickstoffs in der Regel viel niedrigere Werthe als die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs. Selbst wenn man in Wässern, welche reichliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, den organischen Stickstoff bestimmt, handelt es sich in der Mehrzahl der Fälle um sehr kleine analytische Zahlen.

Es ist ein Vorzug des soeben erläuterten Verfahrens, dass dabei der organische Stickstoff in Ammoniak, also eine Verbindung übergeführt wird, von welcher man minimale Mengen genau quantitativ bestimmen kann. Ein Nachtheil der obigen Methode ist dagegen der Umstand, dass die dabei in Anwendung kommenden Reagentien nur schwierig völlig frei von jeder Spur von Ammoniak zu erhalten sind; auch gelingt es nur bei sorgfältigstem Arbeiten, zu verhüten, dass von aussen auf andere Weise, z. B. von den benutzten Apparaten her, Spuren von Ammoniak in das zum Versuch benutzte Wasser gelangen. Es ist daher unumgänglich nothwendig, durch einige blind durchgeführte Bestimmungen das Nichtvorhandensein dieser Fehlerquellen zu constatiren, bevor man die erhaltenen Resultate als zuverlässige ansprechen darf.

Multiplicirt man die auf die angegebene Weise ermittelten Milligramme Ammoniak mit 0,823 und dividirt man das Product durch die zum Versuch angewandte Anzahl „100 ccm Wasser“, so ergeben sich die Theile Stickstoff, welche in den in 100 000 Theilen Wasser befindlichen stickstoffhaltigen organischen Stoffen enthalten sind.

B e i s p i e l.

500 ccm Wasser Nr. XLII. lieferten 250 ccm eines Destillates, in welchem 0,105 mg Ammoniak gefunden wurden.

100 000 Theile des betreffenden Wassers enthalten daher

$$\frac{0,105}{5} = 0,021 \text{ Theile fertig gebildeten Ammoniaks.}$$

Aus dem Abdampfrückstand der obigen 500 ccm Wasser wurden bei der Verarbeitung nach dem soeben erläuterten Verfahren 0,185 mg Ammoniak gewonnen.

Die in 100 000 Theilen des Wassers Nr. XLII. vorhandenen nicht flüchtigen stickstoffhaltigen organischen Stoffe enthalten daher

$$\frac{0,185 \times 0,823}{5} = 0,03 \text{ Theile Stickstoff.}$$

Bemerkungen zu den Bestimmungen der organischen Substanzen.

Bei der weiteren Erörterung der Tragweite und Zuverlässigkeit der Methoden, deren man sich zum Nachweis der organischen Substanzen im Wasser bedient, folgen wir der in der Einleitung zum vorigen Capitel getroffenen Eintheilung und beginnen mit

1) den Methoden, welche auf der reducirenden Einwirkung der organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat beruhen.

Dieselben sind dadurch ausgezeichnet, dass durch das dabei in Anwendung kommende Reagens Kaliumpermanganat mit wenigen Ausnahmen sowohl flüchtige als auch nicht flüchtige organische Körper im Wasser angezeigt werden.

Die Mineralisirung der organischen Stoffe erfolgt gewöhnlich etwas vollständiger, wenn man die Oxydation nicht ausschliesslich in saurer, sondern zuerst in alkalischer und dann erst in saurer Lösung vornimmt.

Das Verfahren von Schulze giebt daher in der Regel etwas höhere Werthe als die Methode von Kubel; die Unterschiede sind allerdings nur gering, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser waren erforderlich [1]):

	nach Kubel	nach Schulze
bei Wasser Nr. I.	3,03	3,22
" " " II.	1,43	1,47
" " " III.	1,48	1,48
" " " IV.	1,96	2,04
oder Theile Sauerstoff		
bei Wasser Nr. I.	0,77	0,81
" " " II.	0,36	0,37
" " " III.	0,37	0,37
" " " IV.	0,49	0,51

Der Nachweis der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat lässt sich um so schärfer führen, je vollständiger dabei die Mineralisirung der organischen Substanzen erfolgt, d. h. je grösser innerhalb der sich hieraus ergebenden Grenzen die zur Oxydation bestimmter Mengen organischer Stoffe verbrauchte Menge Kaliumpermanganat ist. Wir haben das Verfahren von Schulze aufgenommen, weil es dieser Bedingung thatsächlich am meisten Genüge leistet. Da aber die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden obigen Methoden nur sehr unerhebliche sind, ziehen wir selbst das einfachere Kubel'sche Verfahren der Methode von Schulze vor.

Die auf die Reduction von Kaliumpermanganat durch organische Substanzen bezüglichen, in diesem Capitel weiter angeführten experimentellen Daten sind nach Kubel ermittelt worden.

Sowohl das Verfahren von Kubel als auch die Methode von Schulze geben constante Zahlen, wenn man bei Ausführung derselben die vorgeschriebenen Bedingungen sorgfältig innehält. Das ist indessen unbedingt erforderlich, da veränderte Bedingungen zu abweichenden Werthen führen.

---

[1]) Anmerkung. Die in diesem Capitel angeführten experimentellen Ergebnisse sind einerseits ad hoc neuerdings festgestellt worden und entstammen andererseits zum Theil der zweiten Auflage dieses Werkes, zum Theil einer Arbeit über den Nachweis der organischen Substanzen im Wasser, welche C. Preusse und der eine von uns im Jahre 1879 in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (Jahrgang XII, S. 1906) veröffentlicht haben.

Es ist selbstverständlich, dass die nach Kubel oder Schulze ermittelten Mengen reducirten Kaliumpermanganats nur dann auf Rechnung der organischen Substanzen gesetzt werden dürfen, wenn andere Verbindungen, welche, wie Ferrosalze, Nitrite und grössere Mengen von Ammoniaksalzen, Chamäleonlösung ebenfalls entfärben, in dem untersuchten Wasser nicht zugegen sind.

Die Eisenoxydulsalze reduciren in saurer Lösung Kaliumpermanganat sofort schon bei gewöhnlicher Temperatur, während die meisten organischen Verbindungen auf Chamäleonlösung erst bei etwas erhöhter Temperatur einwirken.

Man kann sich bei der Analyse eisenhaltiger Wässer durch Anstellung dieser Probe vergewissern, ob und in wie weit eine Correctur der nach Schulze oder Kubel ermittelten Zahlen erforderlich ist. Zu beachten ist jedoch, dass die meisten eisenhaltigen Wässer, welche durch Kohlensäure gelöstes Ferrocarbonat enthalten, nach kurzer Zeit einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat liefern, in welchen alles vorhandene Eisen übergeht. Diese Erscheinung tritt zumal rasch ein, wenn man solche Wässer in theilweise mit Luft gefüllten Flaschen unter zeitweiligem Umschütteln einige Zeit stehen lässt.

Abgesehen von den eigentlichen Stahlquellen enthalten nur wenige natürliche Wässer Eisenverbindungen in beachtenswerthen Mengen. Wenn man solche Wässer erst einige Tage nach der Entnahme nach Kubel oder Schulze prüft, so werden Ferroverbindungen nur in seltenen Fällen eine Correctur der erhaltenen Resultate nothwendig machen.

Für jeden gefundenen Theil salpetriger Säure hat man 1,66 Theile Kaliumpermanganat von den Resultaten der Methoden von Kubel und Schulze in Abzug zu bringen.

Salpetrige Säure findet sich häufig nur in stark verunreinigten Wässern und tritt auch darin in so geringer Menge auf, dass man von der obigen Correctur gewöhnlich Abstand nehmen kann.

Um den Einfluss festzustellen, welchen Ammoniak auf verdünnte Chamäleonlösung ausübt, haben C. Preusse und der eine von uns[1]) eine Anzahl reiner Ammoniaksalzlösungen mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 10 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,11 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,03 mg Sauerstoff auf.

---

[1]) loc. cit.

2) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 20 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,21 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,05 mg Sauerstoff auf.

3) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 50 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,47 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,12 Theile Sauerstoff auf.

4) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 100 mg Ammoniak enthielten, reducirten 0,91 mg Kaliumpermanganat oder nahmen 0,23 mg Sauerstoff auf.

5) 100 ccm einer Ammoniaksalzlösung, welche 1 mg Ammoniak enthielten, übten auf Chamäleonlösung keine reducirende Wirkung mehr aus.

Aus den angeführten Zahlen erhellt, dass erst verhältnissmässig grössere Ammoniakmengen einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben. Da der Ammoniakgehalt sehr stark verunreinigter Wässer nur äusserst selten bis auf 1 Theil Ammoniak in 100000 Theilen Wasser steigt und, wie sub 5) gezeigt wurde, selbst ein so aussergewöhnlich hoher Ammoniakgehalt nicht störend wirkt, kann man bei den Verfahren von Kubel und Schulze in der Regel vorhandene Ammoniakverbindungen vernachlässigen.

Verschiedene organische Verbindungen bedürfen zur vollständigen Umwandlung des darin vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlensäure, des darin befindlichen Wasserstoffs in Wasser und ihres Stickstoffs in freien Stickstoff verschiedene Mengen Sauerstoff und demnach auch von Kaliumpermanganat. Eine in dem soeben erläuterten Sinne vollständige Mineralisirung aller organischen Stoffe findet allerdings weder bei dem Verfahren von Kubel noch bei der Methode von Schulze statt; thatsächlich aber werden durch gleiche Mengen verschiedener organischer Verbindungen unter den nämlichen Bedingungen sehr wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reducirt.

Um dem Leser einen weiteren Einblick in diese Verhältnisse zu gestatten und um namentlich das Ungereimte und völlig Unbegründete des in der Fachliteratur von Zeit zu Zeit immer wieder auftauchenden Vorschlages, bei der Wasseranalyse für eine bestimmte Menge zur Oxydation der organischen Stoffe verbrauchten Kaliumpermanganats eine bestimmte Menge organischer Materie in Anrechnung zu bringen, klar hervortreten zu lassen, stellen wir in der folgenden Tabelle die weit von einander abweichenden Mengen Kaliumpermanganat zusammen, welche von einer Anzahl bekannter organischer Verbindungen bei fünf Minuten andauernder

Oxydation verbraucht worden sind, und stellen diesen Werthen die davon und unter einander sehr verschiedenen Mengen von Kaliumpermanganat gegenüber, welche zur vollständigen Mineralisirung der betreffenden organischen Verbindungen verbraucht werden sollten.

1 Theil der folgenden organischen Verbindungen, stets in 100000 Theilen Wasser gelöst (1 mg in 100 ccm)	sollte zur vollständigen Mineralisirung gebrauchen Theile Kaliumpermanganat	verbraucht bei fünf Minuten langem Kochen thatsächlich Theile Kaliumpermanganat	= Procente der theoretischen Menge
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,105	1,58	75,06
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	4,21	1,80	42,75
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	4,44	2,39	53,83
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	7,77	0,17	2,19
Phenol C_6H_6O	9,41	3,87	41,13
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	7,96	0,86	10,8

Aus den obigen Zahlen ist ersichtlich, dass die angeführten sechs organischen Verbindungen, welche 2,105 bis 9,41 Theile Kaliumpermanganat, immer auf 1 Theil organische Materie berechnet, reduciren sollten, thatsächlich noch weit mehr von einander abweichende Mengen Kaliumpermanganat (0,17 bis 3,87 Theile auf 1 Theil organische Materie) reducirt haben, dass bei den betreffenden Versuchen 2,19 bis 75,06 Proc. des zur vollständigen Mineralisirung erforderlichen Kaliumpermanganats verbraucht worden sind, dass die Mineralisirung durch Kaliumpermanganat bei verschiedenen organischen Substanzen also durchaus ungleichartig erfolgt und in keinem der untersuchten Fälle ganz zu Ende gekommen ist.

Um weiter darzuthun, dass die auf dieselben organischen Verbindungen angewandte Chamäleonprobe nur dann constante Zahlen liefert, wenn man bei der Ausführung der Versuche immer die gleichen Bedingungen innehält, fügen wir zu der obigen Tabelle eine zweite, welche die bei zehn Minuten andauerndem Kochen von den nämlichen organischen Körpern reducirten Kaliumpermanganatmengen verzeichnet:

1 Theil der folgenden organischen Verbindungen, stets in 100000 Theilen Wasser gelöst (1 mg in 100 ccm)	sollte zur vollständigen Mineralisirung gebrauchen Theile Kaliumpermanganat	verbraucht bei zehn Minuten langem Kochen thatsächlich Theile Kaliumpermanganat	= Procente der theoretischen Menge
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,105	1,797	95,58
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	4,21	2,569	61,02
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	4,44	2,446	55,12
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	7,77	0,291	3,74
Phenol C_6H_6O	9,41	6,927	73,50
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	7,96	0,91	11,43

Diese Tabelle führt zu denselben Schlussfolgerungen wie die vorige; gleichzeitig aber ist daraus zu ersehen, dass die durch gleiche Mengen der verschiedenen organischen Verbindungen reducirten Mengen Kaliumpermanganat überall gewachsen sind und dass mithin die organischen Substanzen durch dieses Reagens bei zehn Minuten langem Kochen deutlicher als bei fünf Minuten langem Kochen angezeigt werden. Eine erhebliche Zunahme der reducirten Mengen Kaliumpermanganats haben wir bei weiterer Steigerung der Siededauer nicht constatiren können und aus diesem Grunde zehn Minuten langes Sieden bei dem Verfahren von Kubel vorgeschrieben.

Die angeführten Versuchsergebnisse zeigen nochmals in deutlicher Weise, dass von der Feststellung eines bestimmten einheitlichen Verhältnisses zwischen der bei der Chamäleonprobe reducirten Menge Kaliumpermanganat und der Menge der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen unter keinen Umständen die Rede sein kann und dass aus dem Ausfall der Chamäleonprobe nur in bedingter Weise allgemeine Schlüsse auf die Menge der in dem Wasser vorhandenen organischen Stoffe gezogen werden können. Trotzdem ist diese Probe bei der Wasseranalyse von Werth.

Wir haben bei den obigen Versuchen absichtlich organische Verbindungen von sehr verschiedener chemischer Natur in Anwendung gebracht.

Es ist ohne Weiteres verständlich, dass die von verschiedenen Wässern reducirten Mengen von Kaliumpermanganat sich wie die Mengen der dadurch angezeigten organischen Verbindungen ver-

halten werden, wenn in den betreffenden Wässern gleichartige Gemische von organischen Verbindungen vorkommen.

Nun sind in gewissen abgegrenzten Bezirken des Erdbodens (z. B. dem Untergrunde bebauten Landes, dem Untergrunde von Städten etc.) in der That häufig dieselben Bedingungen zur Verunreinigung des Wassers gegeben, und in einem solchen Falle werden die ein und demselben Bezirk entstammenden Wässer aus dem Erdboden desselben im Grossen und Ganzen auch gleichartige Gemische organischer Verbindungen aufnehmen. Die aufgenommene Menge des Gemisches wird immer etwas schwanken, da die organischen Ueberreste im Erdboden meist ungleich vertheilt sind. Diesen Schwankungen werden kleinere Unterschiede zwichen den Ergebnissen der Chamäleonprobe entsprechen. Zu den mehr gewöhnlichen organischen Verunreinigungen können sich aussergewöhnliche gesellen, indem das Wasser z. B. directe Zuflüsse aus Latrinen etc. erhält. Es wird dadurch die Gleichartigkeit der in verschiedenen Wässern desselben Bezirks vorhandenen Gemische von organischen Substanzen sofort gestört werden und eine aussergewöhnliche Verunreinigung sich in der Regel dadurch zu erkennen geben, dass die davon betroffenen Wässer erheblich stärker reducirend auf Kaliumpermanganat wirken.

Die Reduction einer erheblichen Menge Kaliumpermanganats kann allerdings bei zwei verschiedenen Wässern in dem einen durch eine grössere Menge schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen, in dem zweiten durch eine kleinere Menge leicht zersetzbarer organischer Körper veranlasst sein.

Es fragt sich nun, ob in beiden Fällen eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers angezeigt wird. Das ist unzweifelhaft der Fall, denn die Anwesenheit grösserer Mengen schwierig oxydirbarer organischer Substanzen verdient Berücksichtigung, weil dieselben nur in Oberflächenwässer aus einem an organischen Ueberresten reichen Erdboden gelangen, und die Anwesenheit kleinerer Mengen stark reducirender organischer Stoffe ist zu beachten, weil dieselben ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nur in frisch verunreinigten Wässern auftreten.

Bei der Beurtheilung der Bedeutung der Chamäleonprobe für die Wasseranalyse verdient ferner auch der Umstand Beachtung, dass allem Anschein nach die organischen Producte der Fäulniss Kaliumpermanganat stärker reduciren als die Körper, aus welchen sie entstanden sind.

Um der letzteren Frage näher zu treten, haben Preusse und der eine von uns eine verdünnte Eiweisslösung, in frischem Zustande und

nachdem dieselbe in Fäulniss übergegangen war, mittelst des Kubel'schen Verfahrens geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Von der Chamäleonlösung wurden abgegeben:

an 100 ccm	Sauerstoff
1. frischer Eiweisslösung am 17. Mai 1877 . . .	0,329 mg
2. derselben in Fäulniss übergegangenen Lösung am 29. Mai 1877	0,335 „
3. derselben gefaulten Lösung am 26. Juni 1877 .	0,409 „
4. derselben gefaulten Lösung am 13. Juli 1877 .	0,391 „

Das verdampfte Wasser wurde bei den obigen Versuchen sorgfältig durch reines destillirtes Wasser ergänzt. Wie ersichtlich ist, reagiren die gefaulten Lösungen in der That etwas stärker als die frische Lösung mit Kaliumpermanganat.

Einige von O. Schottler[1]) gemachte Beobachtungen scheinen mit diesem Ergebniss im Einklang zu stehen. Derselbe hat gefunden, dass verunreinigte Trinkwässer nach längerem Stehen zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen mehr Kaliumpermanganat als im frischen Zustande bedürfen.

Wir haben als einen Vortheil der Chamäleonprobe wiederholt hervorgehoben, dass dabei auch die flüchtigen organischen Substanzen berücksichtigt werden. Von verschiedenen Seiten ist dagegen betont worden, dass flüchtige organische Verbindungen weder in reinen noch in verunreinigten natürlichen Wässern in beachtenswerther Menge vorkommen.

Um zur Entscheidung auch dieser Frage beizutragen, haben Preusse und der eine von uns mehrere natürliche Wässer der Destillation unterworfen. Wir benutzten dazu eine ca. 600 ccm fassende, mit Glastubus versehene Retorte, deren Hals unter einem stumpfen Winkel gebogen und an dem einen Ende ausgezogen war. Dieselbe wurde mit einem Kühler verbunden. Die beschriebene Einrichtung gestattet, das Wasser aus einer zunächst aufwärts gerichteten Retorte rasch zu destilliren, ohne dass dabei Antheile desselben überspritzen. Zum Versuch wurden stets 500 ccm filtrirtes Wasser angewandt. Eine erste Probe des zu untersuchenden Wassers wurde für sich allein, eine zweite nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und eine dritte nach Hinzufügen von 5 ccm Sodalösung (1 : 10) der Destillation unterworfen.

Wir ermittelten zunächst, wie viel Kaliumpermanganat von 100 ccm des betreffenden Wassers reducirt wird, und untersuchten dann in gleicher Weise die zu erst, zu zweit, zu dritt und zu viert übergegangenen 100 ccm des Destillats.

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI (1877), 360.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. Pankewasser[1]).

100 ccm des Wassers reducirten 41,98 mg Kaliumpermanganat oder bedurften zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 10,62 mg Sauerstoff.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die	1.	100	ccm	d.	Dest.	red.	5,05	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,28	mg	O	auf.
„	2.	„	„	„	„	„	2,59	„	„	„	„	0,65	„	„	„
„	3.	„	„	„	„	„	1,56	„	„	„	„	0,39	„	„	„
„	4.	„	„	„	„	„	1,06	„	„	„	„	0,27	„	„	„

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die	1.	100	ccm	d.	Dest.	red.	4,51	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,14	mg	O	auf.
„	2.	„	„	„	„	„	2,73	„	„	„	„	0,69	„	„	„
„	3.	„	„	„	„	„	1,78	„	„	„	„	0,45	„	„	„
„	4.	„	„	„	„	„	1,61	„	„	„	„	0,40	„	„	„

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die	1.	100	ccm	d.	Dest.	red.	4,28	mg	$KMnO_4$	od.	nahm.	1,08	mg	O	auf.
„	2.	„	„	„	„	„	1,92	„	„	„	„	0,48	„	„	„
„	3.	„	„	„	„	„	1,07	„	„	„	„	0,27	„	„	„
„	4.	„	„	„	„	„	1,04	„	„	„	„	0,26	„	„	„

II. Spreewasser, am Kupfergraben in Berlin geschöpft.

100 ccm des Wassers reducirten 5,13 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Substanzen 1,29 mg Sauerstoff.

a) Destillation des neutralen Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillates reducirten 0,39 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,10 ccm O auf.

Die danach überdestillirenden 300 ccm wurden mit einander vereinigt.

100 ccm des Gemisches reducirten 0,16 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,04 mg O auf.

---

[1]) Die Panke ist ein Bach, welcher den nordwestlichen Theil Berlins durchströmt und dabei stark verunreinigt wird.

b) Destillation des angesäuerten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillats reducirten 1,20 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,30 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillats wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,43 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,11 mg O auf.

c) Destillation des alkalisch gemachten Wassers.

Die ersten 100 ccm des Destillats reducirten 0,60 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,15 mg O auf.

Die danach übergehenden 300 ccm des Destillats wurden mit einander vereinigt. 100 ccm des Gemisches reducirten 0,30 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,07 mg O auf.

III. Brunnenwasser aus der Georgenstrasse.

100 ccm des Wassers reducirten 1,96 mg Kaliumpermanganat oder erforderten zur Oxydation der darin vorhandenen organischen Verbindungen 0,49 mg Sauerstoff.

In diesem Falle wurde nur das Destillat des neutralen Wassers untersucht.

Die zuerst übergegangenen 100 ccm des Destillats reducirten 0,13 mg $KaMnO_4$ oder nahmen 0,03 mg Sauerstoff auf.

Die danach übergehenden Antheile des Destillats übten auf Chamäleonlösung eine reducirende Wirkung nicht mehr aus.

Wir haben die Destillation in neutraler, saurer und alkalischer Lösung vorgenommen, um dem Einwande zu begegnen, dass die reducirende Einwirkung der Destillate ausschliesslich auf einem Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Ammoniak beruhe.

In den untersuchten Fällen war ausserdem besonders festgestellt worden, dass Eisenoxydulverbindungen, Ammoniaksalze und salpetrige Säure entweder garnicht oder in zu geringer Menge in den betreffenden Wässern vorhanden waren, um einen störenden Einfluss auf die Chamäleonprobe ausüben zu können.

Die obigen Zahlen zeigen mithin deutlich, dass man bei der Untersuchung der natürlichen Wässer auf organische Substanzen auch darin vorhandene flüchtige organische Verbindungen zu berücksichtigen hat.

Das Auftreten flüchtiger organischer Verbindungen in einem Wasser deutet nach unseren Erfahrungen darauf hin, dass dasselbe Zuflüsse aus Fäulnissherden erhalten hat, und das Constatiren

flüchtiger organischer Bestandtheile des Wassers ist von Bedeutung, wenn es sich um die Entscheidung der soeben berührten Frage handelt.

Die reducirende Einwirkung der organischen Stoffe auf Kaliumpermanganat wird von manchen Analytikern auch auf folgendem Wege festgestellt:

Methode nach Tidy[1].

Man versetzt ein abgemessenes Quantum des zu untersuchenden Wassers nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger verdünnter Kaliumpermanganatlösung von bestimmtem Gehalt und überlässt das Gemisch zwei resp. drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst. Das nach Ablauf obiger Zeiten unzersetzt gebliebene Kaliumpermanganat wird bestimmt, indem man Jodkalium in die Lösung bringt und das durch das überschüssige Kaliumpermanganat in Freiheit gesetzte Jod mit thioschwefelsaurem Natrium austitrirt. Wenn man von der Gesammtmenge des angewandten Kaliumpermanganats diejenige Menge dieses Salzes abzieht, welche dem in Freiheit gesetzten Jod entspricht, so ergiebt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers zersetzte Menge Kaliumpermanganat, woraus sich wiederum die auf die organischen Stoffe übertragene Sauerstoffmenge leicht berechnen lässt.

Die reducirende Einwirkung der organischen Bestandtheile der Wässer auf Kaliumpermanganat erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unsicher; die gleiche Menge derselben organischen Verbindung wird bei dem obigen Verfahren in gleichen Zeiten bei verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen von Kaliumpermanganat reduciren, je nachdem die herrschende Zimmertemperatur höher oder niedriger ist. Die Bestimmung des überschüssigen Kaliumpermanganats durch Hinzufügen von Jodkaliumlösung und Austitriren des in Freiheit gesetzten Jods mit thioschwefelsaurem Natrium ist complicirt; das Verfahren wird dadurch mit einer Reihe von Fehlerquellen behaftet.

Aus den erörterten Gründen sind die Methoden von Kubel und Schulze dem Verfahren von Tidy entschieden vorzuziehen.

Da manche organische Verbindungen Kaliumpermanganat nur langsam und schwierig reduciren, hat man auch Versuche gemacht, dieses Reagens bei der Prüfung des Wassers auf organische Substanzen durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1879, 66.

Fleck[1]) hat zu dem Ende eine alkalische Silberlösung in Vorschlag gebracht.

Das Fleck'sche Verfahren ist in der zweiten Auflage dieses Werkes ausführlich beschrieben. Wir haben dasselbe nicht wieder aufgenommen, weil wir die von dem Verfasser hervorgehobenen, in der zweiten Auflage dieses Werkes erwähnten Vorzüge, leicht veränderliche organische Verbindungen besonders scharf anzuzeigen, bei später angestellten vergleichenden Versuchen nicht in ausreichender Weise bestätigt gefunden haben.

Methode von Fleck.

Ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Wassers wird 10 Minuten lang mit einer überschüssigen, mit Natriumhydrat versetzten Lösung von Silbernitrat in thioschwefelsaurem Natrium gekocht, welche man zuvor auf eine $\frac{1}{20}$ normale Jodkaliumlösung gestellt hat. Mit Hülfe der letzteren bestimmt man nach beendigter Reaction die Menge des in Lösung gebliebenen Silbers. Aus dem Unterschiede zwischen der dabei gefundenen und der zum Versuche angewandten Silbermenge ergiebt sich die durch die organischen Substanzen des Wassers reducirte Silbermenge, aus welcher die auf die organischen Stoffe übertragene Menge Sauerstoff sich leicht berechnen lässt. Die Endreaction bei dem Titriren der alkalischen Silberlösung mit der $\frac{1}{20}$ normalen Jodkaliumlösung wird durch Tüpfeln mit einer Lösung aus gleichen Theilen concentrirter Salzsäure, Kaliumbichromat- und Stärkelösung erkannt; sobald man den geringsten Ueberschuss von Jodkaliumlösung hinzugesetzt hat, zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden beim Tüpfeln zusammengebrachten Tropfen eine blaue Färbung.

Die bei diesem Verfahren in Anwendung kommenden titrirten Lösungen sind sehr veränderlich; die Endreaction wird dabei, wie bei allen Tüpfelanalysen, leicht überschritten, wodurch häufig Wiederholungen des Versuches nothwendig werden.

Um festzustellen, ob organische Substanzen im Allgemeinen besser durch Chamäleonlösung oder eine alkalische Silberlösung angezeigt werden, haben C. Preusse und der eine von uns wässerige Auflösungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen im Verhältniss von 1 : 100 000 (1 mg in 100 ccm) bereitet und bestimmt, wie viel Sauerstoff unter den bei dem Kubel'schen und dem Fleck'schen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen auf 1 mg des betreffenden organischen Körpers übertragen wird. Wir

---

1) Journ. f. prakt. Chem. N. F. IV, 364.

stellen in der folgenden Tabelle den gefundenen Werthen diejenigen Mengen Sauerstoff gegenüber, welche zur vollständigen Oxydation der angewandten organischen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser, resp. zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, erforderlich sein würden.

1 mg Substanz	Milligramme Sauerstoff		
	abgegeben von der		zur vollständigen Oxydation erforderlich
	Chamäleonlösung	alkalischen Silberlösung	
Weinsäure $C_4H_6O_6$	0,40	0,24	0,533
Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	0,457	0,44	1,066
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	0,605	0,28	1,123
Benzoësäure $C_7H_6O_2$	0,043	0,28	1,967
Phenol C_6H_6O	0,980	—	2,383
Schwefelsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + 8H_2O$	0,719	0,20	1,798
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7N, HCl	0,228	0,00	1,472
Aethenyldiphenylamidin $C_{14}H_{14}N_2$	1,852	0,20	2,666
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	1,302	0,08	1,915
Asparagin $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$	0,112	0,00	0,96
Harnstoff CH_4N_2O	0,00	0,00	0,800
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0,023	0,00	0,810
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	0,217	0,12	2,015
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0,510	0,12	1,812

Wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, wirkt die gleiche Menge derselben organischen Substanz im Allgemeinen stärker reducirend auf die Kaliumpermanganatlösung als auf die alkalische Silberlösung ein und ist daher durch das erstere Reagens besser als durch das letztere nachzuweisen.

Fleck hat als weiteren Vortheil seiner Methode hervorgehoben, dass durch dieselbe auch flüchtige organische Verbindungen deutlich angezeigt werden. Um nach dieser Richtung ebenfalls das Fleck'sche Verfahren mit dem von Kubel angegebenen zu vergleichen, haben wir mittelst beider Methoden ein bei gewöhnlicher Temperatur mit Leuchtgas gesättigtes Wasser untersucht und dabei die folgenden Resultate erhalten. Es wurden an 100 ccm des betreffenden Wassers abgegeben:

	von der Chamäleonlösung	von der alkalischen Silberlösung
Sauerstoff . .	1,25 mg	1,12 mg

Die Chamäleonlösung zeigt mithin noch etwas schärfer als die alkalische Silberlösung die Verunreinigung des Wassers mit Leuchtgas an.

Aus den im Vorstehenden erörterten Gründen ziehen wir die Verfahren von Kubel und von Schulze der Fleck'schen Methode entschieden vor.

2) Nachweis der stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers durch Abspaltung von Ammoniak aus denselben mittelst einer alkalischen Kaliummanganatlösung.

Die bisher erörterten Methoden zeigen die Anwesenheit von organischen Substanzen im Wasser im Allgemeinen an. Das in dem vorigen Capitel beschriebene Verfahren von Wanklyn, Chapman und Smith, welches auf die in der Ueberschrift dieses Abschnittes erwähnte Reaction begründet ist, ergänzt die auf den allgemeinen Nachweis organischer Stoffe abzielenden Methoden, indem es die Frage zu entscheiden gestattet, ob sich stickstoffhaltige Verbindungen unter den organischen Substanzen des Wassers befinden.

Das Verfahren ist einfach und leicht auszuführen; es giebt gleichmässige Resultate, wenn man streng die dabei vorgeschriebenen Bedingungen inne hält. Da vor dem Zusatz der Kaliummaganatlösung ein Theil des zu prüfenden Wassers überdestillirt werden muss, so können kleine Antheile sehr flüchtiger organischer Stickstoffverbindungen sich der Reaction entziehen.

Es ist nicht ganz leicht, eine von Ammoniak völlig freie Kaliummanganatlösung zu bereiten, welcher Umstand zuweilen zu einer

beachtenswerthen Fehlerquelle der obigen Methode wird und Controlversuche mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser nothwendig macht.

C. Preusse[1]) und der eine von uns haben mittelst dieses Verfahrens die im Verhältniss von 1:100000 hergestellten Lösungen einer Anzahl stickstoffhaltiger organischer Verbindungen geprüft. Wir stellen in der folgenden Uebersicht den damals gefundenen Ammoniakmengen diejenigen gegenüber, welche man finden müsste, wenn der gesammte Stickstoff der betreffenden Verbindungen in der Form von Ammoniak austräte.

Aus 1 mg der nachstehenden organischen Verbindungen	sollten entwickelt werden Milligramme Ammoniak	sind entwickelt worden Milligramme Ammoniak	= Procente der theoretischen Menge
Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, H_2SO_4 + H_2O$	0,08	0,04	50,00
Salzsaures Aethylamin C_2H_7N, HCl	0,21	0,08	38,09
Salzsaures Dimethylamin C_2H_7N, HCl	0,26	0,08	30,77
Aethenyldiphenylamidin $C_{14}H_{14}N_2$	0,16	0,12	75,00
Salzsaures Anilin C_6H_7N, HCl	0,13	0,08	61,54
Asparaginsäure $C_4H_7NO_4$	0,13	0,12	92,31
Harnstoff CH_4N_2O	0,57	0,60	95,00
Allantoin $C_4H_6N_4O_3$	0,43	0,20	46,51
Leucin $C_6H_{13}NO_3$	0,13	0,13	100,00
Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$	0,11	0,09	81,82

Wie aus der vorstehenden Tabelle erhellt, wird durchaus nicht immer die Gesammtmenge des in den betreffenden organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoffs in der Form von Ammoniak entwickelt; es ist jedoch bemerkenswerth, dass dies bei einigen Körpern, wie Leucin, Asparaginsäure, Tyrosin, welche

[1]) loc. cit.

häufig als Zersetzungsproducte von Proteïnsubstanzen auftreten, ziemlich vollständig geschieht.

Eine möglichst vollständige Entwickelung des Stickstoffs der im Wasser vorhandenen organischen Verbindungen in der Form von Ammoniak ist natürlich nur insofern von Interesse, als dadurch ein deutlicherer Nachweis der stickstoffhaltigen organischen Bestandtheile des Wassers ermöglicht wird.

Da der Stickstoffgehalt der stickstoffhaltigen organischen Stoffe innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt, gestatten die Resultate der Methode von Wanklyn, Chapman und Smith keinen Rückschluss auf die im Wasser vorhandene absolute Menge stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und die bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Wässer mittelst dieses Verfahrens gefundenen Ammoniakmengen werden sich nur dann wie die Mengen der dadurch angezeigten stickstoffhaltigen organischen Körper verhalten, wenn in den verschiedenen Wässern gleichartige Gemische organischer Substanzen zugegen sind.

3) Oxydation des Kohlenstoffs der nicht oder schwer flüchtigen organischen Bestandtheile des Wassers zu Kohlensäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Das auf diese Reaction begründete, in dem vorigen Capitel beschriebene Verfahren von Wolff-Degener-Herzfeld liefert, wie bereits A. Herzfeld[1]) dargethan hat, ziemlich unabhängig von der chemischen Natur der demselben unterworfenen organischen Verbindungen, nahezu theoretische Ausbeuten an Kohlensäure und dem entsprechend richtige Resultate, wenn man das Erhitzen genügend lange fortsetzt und den von vorhandenen Chloriden ausgeübten störenden Einfluss durch eingeschaltetes metallisches Antimon beseitigt.

Abgesehen davon, dass eine sehr lange Versuchsdauer das Verfahren unhandlich macht, hat vielstündiges starkes Erhitzen ein rasches Abnutzen der bei dem Verfahren in Anwendung kommenden Absorptionsapparate zur Folge und führt dadurch zu Unzuträglichkeiten. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man die im vorigen Capitel von uns vorgeschriebenen Bedingungen inne hält. Unter denselben werden immer über 90 Proc. des Kohlenstoffs von Verbindungen wie Rohrzucker, Traubenzucker, Wein-

---

[1]) loc. cit.

säure und den meisten in Wasser löslichen aromatischen Körpern, z. B. Phenol, in Kohlensäure umgewandelt, und nur die gesättigten einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe, sowie auffallender Weise manche Amidoderivate derselben geben wesentlich zu niedrige Resultate. Diese Substanzen ausgenommen, gestattet das Verfahren von Wolff-Degener-Herzfeld unter leicht innezuhaltenden Bedingungen eine annähernd richtige Bestimmung des Kohlenstoffs der in neutraler Lösung nicht flüchtigen organischen Bestandtheile eines Wassers.

Es war von Interesse, in weiterem Umfang zu prüfen, als das schon A. Herzfeld[1]) gethan hat, ob die Resultate der obigen Methode durch die in verunreinigten Wässern gewöhnlich befindlichen flüchtigen Mineralsäuren, Salzsäure und Salpetersäure, nicht beeinflusst werden. Wir haben zu dem Ende eine Anzahl von Versuchen mit Lösungen verschiedener organischer Verbindungen angestellt, welche in 100 000 Theilen 10 Theile der betreffenden organischen Verbindung und entweder 10 Theile Kochsalz oder 10 Theile Kaliumnitrat oder endlich 10 Theile Kochsalz und 10 Theile Kaliumnitrat enthielten. Bei Verarbeitung von je 1 Liter dieser Lösungen, entsprechend 100 mg organischer Substanz, 100 mg Kochsalz u. s. f. haben wir die umstehenden Resultate erhalten.

Die umstehenden Zahlen bestätigen die von uns bezüglich der Genauigkeit des Verfahrens von Wolff-Degener-Herzfeld gemachten Angaben und zeigen gleichzeitig, dass dabei Chloride und Nitrate nicht störend wirken.

Da verschiedene organische Verbindungen wechselnde Mengen von Kohlenstoff enthalten, so gestatten die Resultate des Verfahrens keinen bestimmten, sondern nur einen allgemeineren Rückschluss auf die Menge der in dem untersuchten Wasser vorhandenen organischen Substanzen.

Um den Werth der Methode von Wolff-Degener-Herzfeld noch weiter zu beleuchten, wollen wir versuchen, diesen allgemeineren Rückschluss thunlichst zu begrenzen, und damit alsdann die bereits erläuterte Tragweite des allgemeinen Schlusses vergleichen, welchen man aus dem Ergebniss der Chamäleonprobe auf die vorhandene Menge organischer Substanzen ziehen kann.

Von den stark mit Sauerstoff beladenen, also nahezu mineralisirten organischen Körpern enthalten z. B. Ameisensäure 28,26, wasserfreie Oxalsäure 26,66 und Harnstoff 20 Proc. Kohlenstoff. Die sehr kohlenstoffreichen organischen Verbindungen sind in

---

[1]) loc. cit.

100 mg Substanz von:	sollten liefern Milligramme Kohlensäure	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kochsalz Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kaliumnitrat Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge	lieferten thatsächlich bei Anwesenheit von 100 mg Kochsalz und 100 mg Kaliumnitrat Milligramme Kohlensäure	= Procente der theoretischen Menge
Traubenzucker	146,7	135	92,02	134	91,34	135	92,02
Rohrzucker	154,4	—	—	—	—	145	93,91
Invertirter Rohrzucker	154,4	—	—	—	—	147	95,2
Phenol	280,9	256	91,14	254	90,42	253,5	90,24
Benzoësäure	252,5	203,8	80,71	242	95,84*)	227,5	90,09*)
Weinsäure	117,3	106	90,37	117,3	95,9	111,5	95,05
Buttersaures Natrium	160	86	53,75	80,0	50,00	81,0	50,62
Leucin	201,5	102	50,62	94	46,65	98,5	48,8

*) Die Oxydation wurde in diesen Fällen so geleitet, dass die Flüssigkeit im Oxydationskolben nur etwa 10 Minuten auf 50°, während 35 Minuten auf 90° und während der letzten 15 Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass die Ausbeute an Kohlensäure sich durch stärkeres Erhitzen etwas steigern lässt, was aber, wie schon oben bemerkt, in anderer Beziehung zu Unzuträglichkeiten führt.

Wasser meist unlöslich. Es erscheint daher die Annahme berechtigt, dass der Kohlenstoffgehalt der in die natürlichen Wässer übergehenden organischen Substanzen nur zwischen ca. 30 und ca. 80 Proc. schwanke und dass demnach einem Theile gefundenen organischen Kohlenstoffs höchstens 3,3 Theile und mindestens 1,2 Theile organischer Substanz entsprechen.

Man braucht nur einen Blick auf die S. 260 abgedruckte Tabelle zu werfen, um einzusehen, dass die Mengen organischer Substanzen, welche einem Theile Kaliumpermanganat entsprechen, zwischen viel weiteren Grenzen schwanken. Aus den daselbst angeführten Beispielen ist z. B. ersichtlich, dass ein Theil Kaliumpermanganat in einem Falle 3,43 Theile organische Substanz (Benzoësäure) und in einem anderen Falle 0,14 Theile organische Substanz (Phenol) angezeigt hat.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld über die absolute Menge der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe, soweit dieselben in neutraler Lösung nicht flüchtig sind, besseren Aufschluss giebt als die Chamäleonprobe.

Wir haben bereits erläutert, dass die starke Oxydirbarkeit eines Wassers sowohl durch grössere Mengen schwierig oxydirbarer organischer Verbindungen als auch durch kleinere Mengen leicht zersetzlicher organischer Substanzen veranlasst sein kann. Die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld gestattet zu entscheiden, ob der eine oder andere Fall zutrifft.

Wir wollen versuchen, dies an einigen Beispielen zu erläutern.

1. 100 000 Theile Wasser Nr. XL. ergaben 2,37 Theile organischen Kohlenstoff und reducirten 2,62 Theile Kaliumpermanganat.

2. 100 000 Theile Wasser Nr. XLI. ergaben 0,68 Theile organischen Kohlenstoff und reducirten 1,7 Theile Kaliumpermanganat.

Bei dem zuerst angeführten Beispiele wird sowohl durch das Ergebniss der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs als auch durch den Ausfall der Chamäleonprobe eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers (Nr. XL.) mit organischen Substanzen angezeigt.

Bei dem zu zweit mitgetheilten Beispiele hat die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in dem Wasser (Nr. XLI.) ein auffallendes Resultat nicht geliefert, während dasselbe Wasser durch

die Chamäleonprobe als ein verhältnissmässig stark oxydirbares gekennzeichnet wird.

Die in dem Wasser Nr. XLI. in weit geringerer Menge als in dem Wasser Nr. XL. vorkommenden organischen Substanzen müssen demnach relativ leicht zersetzlich sein.

4) Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den organischen Bestandtheilen des von Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure befreiten Abdampfrückstandes des Wassers nach Methoden der Elementar- und Gasanalyse.

Den durch die vorstehende Ueberschrift bezeichneten Weg haben nach dem Vorgange von Frankland und Armstrong zumal die englischen Chemiker eingeschlagen, um Aufschluss über die Menge der im Wasser vorhandenen organischen und stickstoffhaltigen organischen Stoffe zu erhalten.

Methode von Frankland und Armstrong[1].

Nach dem von diesen Autoren angegebenen Verfahren wird eine abgemessene Quantität des zu untersuchenden Wassers (0,5 bis 1 Liter) zur Zerstörung der darin vorhandenen Carbonate, Nitrate und Nitrite mit etwa 30 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure und einigen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid einige Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man fügt eine kleine Menge Natriumsulfit hinzu, um etwa erzeugte freie Schwefelsäure zu binden und verdampft danach die Flüssigkeit unter sorgfältiger Abhaltung des in der Luft vorhandenen Staubes zur Trockne. Man mischt den Rückstand mit gepulvertem Kupferoxyd, bringt die Mischung in eine Verbrennungsröhre, beschickt dieselbe ausserdem mit granulirtem Kupferoxyd und Kupferdrehspänen, pumpt die Röhre mit Hülfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe luftleer und bewirkt die Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen in gewöhnlicher Weise. Die gasförmigen Verbrennungsproducte (Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoff und in seltenen Fällen auch Kohlenoxyd) werden mittelst der Luftpumpe in ein Eudiometer übergeführt. In dem Gasgemisch bestimmt man die Bestandtheile nach gasvolumetrischen Methoden

[1]) Journ. chem. Soc. VI, 77. Zeitschr. f. analyt. Chem. VIII, 488.

und berechnet aus den gefundenen Mengen von Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der in der untersuchten Wasserprobe anwesenden nicht flüchtigen organischen Stoffe, indem man im letzteren Falle den Stickstoff des in dem Wasser vorhandenen fertig gebildeten Ammoniaks in Abzug bringt.

Die Methode ist in Sutton's Volumetrie Analysis ausführlich beschrieben. Sie erfordert grosse Sorgfalt bei der Ausführung und bedingt einen beträchtlichen Zeitaufwand. Man bedarf dazu eines etwas complicirten, leicht zerbrechlichen Apparates, dessen Beschaffung erhebliche Unkosten veranlasst. Die Methode giebt bei wiederholten Versuchen scharf übereinstimmende Resultate, wenn man die dabei vorgeschriebenen Bedingungen genau innehält.

Wie ersichtlich, berücksichtigen die Autoren dieses Verfahrens die in Wasser vorhandenen in saurer Lösung flüchtigen organischen Substanzen nicht; auch sehen sie von den Zersetzungen ab, welche die nicht flüchtigen organischen Körper unter der Einwirkung der schwefligen Säure und des gebildeten Eisenchlorürs bei dem Eindampfen des Wassers erleiden können.

Was die aus den Ergebnissen dieser Methode zu ziehenden Schlüsse anlangt, so sind es, soweit dabei der organische Kohlenstoff in Betracht kommt, genau dieselben, welche wir im vorigen Abschnitt bei Besprechung der Methode von Wolff-Degener-Herzfeld bereits ausführlich erörtert haben. Allerdings gestattet das Verfahren von Frankland und Armstrong im Allgemeinen eine noch etwas genauere Bestimmung des Kohlenstoffs der in saurer Lösung nicht flüchtigen organischen Substanzen als die Methode von Wolff-Degener-Herzfeld, welche, wie erläutert, gewöhnlich etwas zu niedrige Resultate giebt. Nach unserer Ansicht vermögen jedoch die geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen beider Methoden keinen Einfluss auf das Urtheil über die Beschaffenheit eines nach dem einen oder anderen Verfahren untersuchten Wassers auszuüben. Aus den angeführten Gründen ziehen wir die handlichere, mit einfacheren leicht zu beschaffenden Hülfsmitteln und in kürzerer Zeit ausführbare Methode von Wolff-Degener-Herzfeld dem Verfahren von Frankland und Armstrong entschieden vor.

Was die nach Frankland und Armstrong ermittelte Menge organischen Stickstoffs anbetrifft, so ist dieselbe, eine sorgfältige Ausführung der Methode vorausgesetzt, zwar genau, allein bei dem innerhalb weiter Grenzen schwankenden Gehalt verschiedener stickstoffhaltiger organischer Verbindungen an Stickstoff

sind aus den gefundenen Mengen organischen Stickstoffs immer nur sehr allgemeine und keineswegs bestimmte oder näher zu begrenzende Rückschlüsse auf die Menge der vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanz zu ziehen. Da sich eine genaue Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Abdampfrückstandes auch nach Dittmar und Robinson und zwar mit etwas einfacheren Hülfsmitteln erzielen lässt, haben wir von einer eingehenden Beschreibung der Methode von Frankland und Armstrong Abstand genommen.

Methode von Dittmar und Robinson[1]).

Die genannten Autoren führen die Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs der vorhandenen organischen Stoffe in dem von Nitraten, Nitriten und Carbonaten befreiten Abdampfungsrückstande des Wassers gesondert aus. Sie sind damit auf Vorschläge zurückgekommen, welche früher F. Schulze[2]) und F. Bellamy[3]) in Betreff der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser gemacht haben.

a) Für die Zwecke der Kohlenstoffbestimmung wird die mit schwefliger Säure versetzte Wasserprobe in einer schief stehenden Flasche rasch bis auf ein geringes Volum eingekocht. Man verjagt die Reste des Wassers durch Eindampfen in einer Glasschale und unterwirft den Rückstand der Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Die Absorption der entwickelten, von beigemengtem Wasser befreiten Kohlensäure geschieht in einem kleinen, mit Natronkalk beschickten Röhrchen. Aus der Gewichtszunahme desselben ergiebt sich die Menge der gebildeten Kohlensäure.

Die obige Kohlenstoffbestimmung ist entschieden unbequemer als die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs nach Wolff-Degener-Herzfeld; wir haben daher diesen Theil des Verfahrens von Dittmar und Robinson nicht aufgenommen.

b) Was nun die Bestimmung des Stickstoffs in den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers anlangt, so haben wir mehrfach erläutert, dass sich aus dem genauesten Ergebniss derselben nur ein ganz allgemeiner, wenig sicherer Rückschluss

---

1) Chem. News 1877, Vol. XXXVI, 26.
2) Zeitschrift f. analyt. Chemie, VIII, 494.
3) Ibid. VIII, 495.

auf die Menge der im Wasser vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen ziehen lässt.

Bei der Wasseranalyse dürfte es daher meist genügen, diese Körper mittelst des Verfahrens von Wanklyn, Chapman und Smith nachzuweisen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn bestimmte stickstoffhaltige organische Verbindungen in irgend ein Wasser übergehen, was bei den Abwässern mancher Fabriken zutrifft.

In einem solchen Falle kann die Bestimmung des Stickstoffs der in dem Abdampfrückstande des betreffenden Wassers befindlichen stickstoffhaltigen organischen Stoffe erhebliches Interesse bieten.

Dieselbe lässt sich nach Dittmar und Robinson unschwer in kürzerer Zeit und mit etwas einfacheren Hülfsmitteln als nach Frankland und Armstrong ausführen. Wir haben daher den auf die Bestimmung des organischen Stickstoffs bezüglichen Theil des Verfahrens von Dittmar und Robinson ausführlich beschrieben.

Die genannten Autoren entfernen aus dem zu untersuchenden Wasser zunächst das fertig gebildete Ammoniak; im Uebrigen stimmt der von ihnen bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs eingeschlagene Weg, soweit es sich um die Vorbereitung des Abdampfrückstandes handelt, mit der erprobten Methode von Frankland und Armstrong überein und fällt, soweit die eigentliche Stickstoffbestimmung in Betracht kommt, mit dem seit langer Zeit bewährten Verfahren von Varrentrapp und Will zusammen.

Die Methode giebt genaue Resultate, wenn man sorgfältig die dabei vorgeschriebenen Bedingungen innehält.

XXIV. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs [1].

Diese Bestimmung wird entweder auf gasvolumetrischem Wege oder mittelst eines von Schützenberger und Risler [2] ausgearbeiteten volumetrischen Verfahrens oder nach einer von Mohr [3] angegebenen Titrirmethode ausgeführt.

---

[1] Das folgende Capitel ist bis auf einige neuerdings nothwendig gewordene Ergänzungen einer Abhandlung von C. Preusse und dem einen von uns (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (1879) XII, 1768) entnommen.

[2] Bulletin de la société chimique 1873, T. XIX, 152 und T. XX, 145.

[3] Mohr's Titrirmethode.

Wir werden die erwähnten drei Methoden nach einander beschreiben und in gewohnter Weise in einem späteren Capitel einen Vergleich ihrer bezüglichen Zuverlässigkeit anstellen.

1. Gasvolumetrische Methode.

(Nach Preusse und Tiemann.)

Will man den gelösten Sauerstoff in einem Wasser gasvolumetrisch bestimmen, so müssen zunächst die gelösten Gase abgetrennt werden. Man bewerkstelligt dies dadurch, dass man entweder die gelösten Gase in ein über dem zu untersuchenden Wasser hergestelltes Vacuum strömen lässt, oder dass man die Gase durch Erhitzen austreibt und über Quecksilber, resp. siedendem Wasser aufsammelt, oder aber, dass man sich zu dem genannten Zwecke der vereinigten Wirkung höherer Temperatur und eines Vacuums bedient[1]). Der Sauerstoffgehalt der auf dem einen oder anderen Wege isolirten Gase wird nach Ueberführung derselben in ein Eudiometer auf die später erläuterte Weise festgestellt.

Die gasvolumetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ist in letzterer Zeit mehrfach nach einem von E. Reichardt[2]) angegebenen Verfahren ausgeführt worden. Der genannte Autor isolirt aus dem zu untersuchenden Wasser gleichzeitig die gelöste Luft (Sauerstoff und Stickstoff) und die darin befindliche freie und halbgebundene Kohlensäure. Es ist nach unseren Erfahrungen äusserst schwierig, in das Gasgemisch die vorhandene freie und halbgebundene Kohlensäure vollständig überzuführen, und nicht ganz leicht, einem Gemisch von Luft und Kohlensäure die letzten Spuren von Kohlensäure zu entziehen. Wir ziehen es daher vor, überhaupt zu vermeiden, dass Kohlensäure sich dem aus dem siedenden Wasser entbundenen Gasgemisch beimengt, indem wir die Gase nicht über ausgekochtem heissem Wasser, sondern über heisser verdünnter Natronlauge auffangen. Durch längeres Sieden werden aus verdünnter Natronauge leichter als aus Wasser die letzten Spuren von Luft ausge-

---

1) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 18. Herbert Mc Leod, Zeitschrift für analyt. Chemie 1870, 364 und Journ. of the chem. soc. Bd. VII, 307 und Fresenius, Quantitative Analyse. VI. Aufl., Bd. II, 198.

2) Zeitschrift für analyt. Chem. XI. (1872) 271.

trieben; auch diesen Vortheil hat die verdünnte Natronlauge als Sperrflüssigkeit vor Wasser voraus.

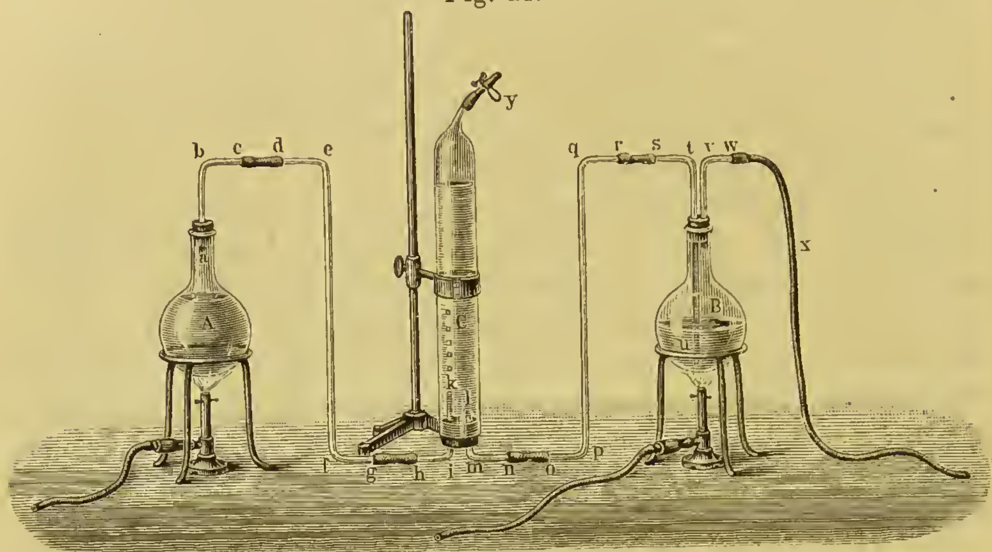
Der von E. Reichardt angewandte Apparat schliesst nicht genügend aus, dass Sauerstoff und Stickstoff von aussen durch Vermittelung des mit Luft in Berührung kommenden, in der einen Vorlage befindlichen ausgekochten Wassers in das Gefäss gelangen, in welchem die aus dem der Untersuchung unterworfenen Wasser ausgetriebenen Gase sich ansammeln, und hat ausserdem den Nachtheil, dass die letzten Reste der betreffenden Gase nur schwierig in ein Eudiometer überzuführen sind.

Diese Uebelstände werden vermieden, wenn man sich zum Austreiben der Gase des folgenden Apparates bedient und dabei die im Nachstehenden erläuterten Bedingungen innehält.

Zwei auf Dreifüssen stehende Kochflaschen *A* und *B*, von denen eine jede ungefähr 1 Liter Wasser fasst, sind durch ein System von Röhren mit dem Gassammler *C* verbunden. Die Kochflasche *A* ist durch einen einfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrung, mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidend, die bei *b* rechtwinklig gebogene Glasröhre *abc* steckt. Ein Kautschukschlauch stellt die Verbindung derselben mit der zweimal rechtwinklig gebogenen Röhre *defg* her, welche ihrerseits die Verbindung mit dem Gassammler *C* vermittelt. Dieser wird durch eine Klemme gehalten, hat einen Durchmesser von 35 mm, ist ca. 300 mm hoch und am oberen Ende zu einer kurzen, engen, gelinde gebogenen Röhre ausgezogen, welche durch den mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch *y* verschlossen werden kann. Ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen verschliesst die untere Oeffnung des Gassammlers. In der einen Durchbohrung steckt die bei *i* rechtwinklig gebogene Röhre *hik*, welche circa 80 mm in den Gassammler hineinragt und bei *h* mit der Röhre *defg* verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung befindet sich die bei *m* rechtwinklig gebogene Röhre *lmn*, welche nur wenig über die obere Fläche des Kautschukstopfens emporragt. Die damit verbundene, zweimal rechtwinklig gebogene Röhre *opqr* vermittelt die Communication der Flüssigkeiten in dem Gassammler *C* und in der Kochflasche *B*. Die letztere trägt einen zweimal durchbohrten Kautschukstopfen. Das durch die eine Durchbohrung gesteckte, rechtwinklig gebogene Rohr *stu* endigt circa 10 mm über dem Boden der Kochflasche und ist bei *s* mit der Röhre *opqr* verbunden. Das in der zweiten Durchbohrung befindliche Rohr *vw* braucht nicht über die untere Fläche des Stopfens hinauszuragen. Man verbindet damit bei *w* einen

dünnen Kautschukschlauch x von circa 1 m Länge, welchen man zweckmässig mit einem gläsernen Mundstück versieht. Ein Quetschhahn ist bereit zu halten, um damit nach Belieben das Kautschukröhrchen zwischen c und d schliessen zu können.

Fig. 21.



Es ist besonders auch deshalb praktisch, den Gassammler C unten mit einem Kautschukstopfen zu verschliessen, weil bei dieser Anordnung jede Undichtigkeit des Apparates sich durch eintretende Luftblasen zu erkennen giebt, welche nicht übersehen werden können, da sie in der hohen heissen Flüssigkeitssäule aufsteigen.

Soll der so hergerichtete Apparat zu einem Versuche vorbereitet werden, so füllt man den Kolben B bis über die Hälfte mit verdünnter, circa 5 procentiger, wenn möglich kurz vorher ausgekochter Natronlauge, entfernt die Kochflasche A, indem man die Kautschukverbindung bei c von dem Rohre abc abstreift und treibt durch Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch x die verdünnte Natronlauge aus der Kochflasche B in den Gassammler C und die damit in Verbindung stehenden Röhren über, bis die Luft daraus vollständig verdrängt ist, worauf man die Kautschukröhrchen bei y und d durch angelegte Quetschhähne verschliesst. Man füllt danach die Kochflasche A bis zum Rande mit destillirtem Wasser, setzt den Stopfen auf, wobei Wasser in das Ableitungsrohr abc tritt, und stellt die Verbindung zwischen der Kochflasche A und dem Gassammler C her, indem man das freie Ende des bei d befindlichen Kautschukschlauches über bc streift und den Quetschhahn abnimmt.

Die Flüssigkeit im Kolben B wird nunmehr zu gelindem, die in der Kochflasche A zu etwas stärkerem Sieden erhitzt. Die absorbirte Luft wird dadurch ausgetrieben; die in dem Wasser der Kochflasche A, sowie die in der verdünnten Natronlauge des Gassammlers C noch gelösten Gase sammeln sich in dem oberen Theile von C an, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Lüftung des bei y aufgesetzten Quetschhahns und Einblasen von Luft in den Kautschukschlauch x entfernt. Sobald eine Ansammlung von bei gelindem Abkühlen beständig bleibenden Gasen nicht mehr stattfindet, hört man auf, die Kochflasche A zu erhitzen, setzt zwischen c und d den Quetschhahn auf, löst die Verbindung mit der Kochflasche A und entleert dieselbe. Die in dem Gassammler C, sowie die im Kolben B vorhandene verdünnte Natronlauge ist dann vollständig frei von gelösten Gasen; Luft von aussen kann nicht hinzutreten, da die Flüssigkeit in B andauernd im Sieden erhalten wird. In diesem Zustande ist der Apparat zur Ausführung eines Versuches bereit.

Dieselbe geschieht in folgender Weise:

Man füllt die erkaltete Kochflasche A, deren Capacität vorher bestimmt worden ist, mit dem zu untersuchenden Wasser, setzt den Kautschukstopfen auf und drückt denselben so tief ein, dass die Luft vollständig aus dem Ableitungsrohre verdrängt wird. Man verbindet das Rohr abc in der bereits beschriebenen Weise mit dem Rohre $defg$, indem man sorgfältig vermeidet, dabei Luftbläschen mit einzuschliessen. Nachdem man die zwischen c und d befindliche Klemme entfernt hat, erhitzt man das zu untersuchende Wasser zu gelindem Sieden und treibt dadurch die darin gelösten Gase in den Gassammler C über. Gleichzeitig mit den gelösten Gasen entwickeln sich Wasserdämpfe. Man hat das Erhitzen des Kolbens A nun so zu reguliren, dass durch das entwickelte Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus dem Gassammler C nie weiter als bis etwa zur Hälfte verdrängt wird, da man sonst Gefahr läuft, dass Gasbläschen durch die Verbindungsröhren lmn, $opqr$ etc. in den Kolben B übertreten und so verloren gehen.

Bei der beschriebenen Versuchsanordnung kann ein geringer Fehler nur dadurch entstehen, dass im Anfange des Versuches eine kleine Menge des zu prüfenden Wassers aus der Kochflasche A in den Gassammler C und von diesem in die Kochflasche B gelangt. Dieser Fehler ist gleich Null, wenn in dem Gassammler C Wasser von nahezu 100° vorhanden ist und die Röhre hik genügend weit in den Gassammler C ragt, da in diesem Falle in

C eintretendes gashaltiges Wasser sofort die gelösten Gase entbindet.

Nachdem man etwa 20 Minuten erhitzt hat, löscht man die unter dem Kolben *A* befindliche Flamme aus. Die im Kolben *A*, sowie die im Gassammler *C* vorhandenen Wasserdämpfe verdichten sich nach einigen Minuten, und die Flüssigkeit steigt in Folge dessen aus *B* nach *C* und *A* zurück. Man beobachtet, ob dabei in dem Kolben *A* eine beständige Gasblase zurückbleibt. Ist dies der Fall, so erhitzt man den Kolben *A* von Neuem und wiederholt nach einiger Zeit die soeben erwähnte Beobachtung. Die Operation ist beendigt, sobald die zurücksteigende heisse Flüssigkeit den Kolben *A* vollständig anfüllt. Man verbindet dann mit dem Kautschukschlauch *y* eine mit Wasser gefüllte, dünne Gasleitungsröhre und treibt das über der heissen Flüssigkeit in *C* befindliche Gas durch Einblasen von Luft in *x* und Lüften des Quetschhahns bei *y* in ein Eudiometer über.

Will man den Sauerstoff in dem Gasgemisch durch Verpuffen mit Wasserstoff bestimmen, so bedient man sich dabei zweckmässig eines mit einem Zweiwegehahn und eingeschmolzenen Platinspitzen versehenen, U-förmigen Eudiometers, dessen Bug aus starkem Kautschukschlauch besteht und dessen offener Schenkel etwas länger als der durch den Zweiwegehahn verschliessbare, calibrirte Schenkel ist. Soll der Sauerstoff durch Absorption mittelst pyrogallussauren Kaliums bestimmt werden, so kann dies in dem S. 182 abgebildeten Nitrometer geschehen.

Der eine oder andere Apparat muss sich in einem passenden Gestell befinden, welches ein bequemes, senkrechtes Auf- und Abbewegen des offenen Schenkels gestattet.

Es gelingt leicht, das Gas in das eine oder andere Eudiometer überzuführen, ohne dass gleichzeitig mehr als ein bis zwei Tropfen Flüssigkeit eintreten. Das Transferiren des Gases wird dadurch erleichtert, dass man das Gas durch Senken des offenen Eudiometerschenkels ansaugt, nachdem man das in der dünnen Gasleitungsröhre über dem Gase vorhandene Wasser mit Hülfe des Zweiwegehahns entfernt hat.

Die U-förmigen Eudiometer haben den Vortheil, das Ablesen des im calibrirten Schenkel befindlichen Gasvolumes, sowie das Hinzubringen bestimmter Volume anderer Gase unter dem herrschenden Atmosphärendruck zu gestatten. Man braucht, um das eingeschlossene Gas unter diesen Druck zu setzen, die Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln durch Heben oder Senken des offenen Schenkels nur im genau gleichen Niveau einzustellen.

Das im Eudiometer befindliche Gasgemisch ist nach Bunsen [1]) zunächst auf einen Gehalt an brennbaren Bestandtheilen zu prüfen. Es geschieht das, indem man den Inductionsfunken durch das Gasgemisch schlagen lässt. Findet dabei keine Entzündung statt, so sind grössere Mengen eines brennbaren Gases in der aus dem Wasser ausgetriebenen Luft nicht vorhanden. Man lässt alsdann auf 100 Vol. abgesperrten Gases etwa 40 Vol. elektrolytischen Knallgases in den Apparat eintreten, was mit Hülfe des Zweiwegehahns bei vorsichtigem Senken des offenen Schenkels leicht geschehen kann. Man vermischt das Gasgemisch mit dem hinzugebrachten Knallgas durch wiederholtes Heben und Senken des offenen Schenkels und bewirkt die Explosion des letzteren durch den Inductionsfunken, nachdem man das Gasgemisch durch Senken des offenen Schenkels unter einen etwas geringeren Druck als den herrschenden Atmosphärendruck gesetzt hat. Verändert sich dabei das anfängliche Gasvolum nicht, so enthält die aus dem Wasser ausgetriebene Luft selbst nicht Spuren brennbarer Gase, sondern besteht ausschliesslich aus Sauerstoff und Stickstoff.

Das zu den erwähnten und den folgenden Versuchen dienende Knallgas wird zweckmässig nach Bunsen [2]) mittelst des hierneben abgebildeten kleinen Apparates (Fig. 22 a. f. S.) dargestellt.

„Verbindet man die in zehnfach verdünnte chemisch reine Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten *aa* mittelst der daran genieteten Platindrähte *bb* mit den Polen einer aus drei Bunsen'schen Elementen bestehenden galvanischen Batterie, so entsteht ein regelmässiger Knallgasstrom, welcher jeden Augenblick durch Oeffnen der Kette unterbrochen werden kann. Es ist zweckmässig, den kleinen Apparat, wie es der Holzschnitt zeigt, mit einem nicht leicht gefrierenden Medium, z. B. mit Alkohol, mittelst des Glascylinders *cc* zu umgeben, um eine grosse Erhitzung der zu zersetzenden Flüssigkeit und der Poldrähte zu verhindern. Da der Raum über der Flüssigkeit und in dem mit Wasser abgesperrten Ableitungsrohre *e*, welches in den Kugeln *d* etwas Schwefelsäure zum Waschen des Gases enthält, kaum einige Cubikcentimeter beträgt, so lässt sich die im Apparat befindliche Luft durch eine nicht einmal fünf Minuten andauernde Gasentwickelung völlig austreiben. Der Einfluss, welchen die unter Umständen eintretende Bildung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Knallgases ausüben kann, ist bei diesem Apparat nicht zu befürchten, da die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur bei dem Beginne des Versuches stattfindet und aufhört, sobald die Zersetzungsflüssigkeit eine gewisse Menge davon enthält. Mit anderen nicht entzündlichen Gasen verbrannt, verschwindet das elektrolytische Knallgas vollständig, ohne einen Rückstand von Wasserstoff oder Sauerstoff zu hinterlassen.“

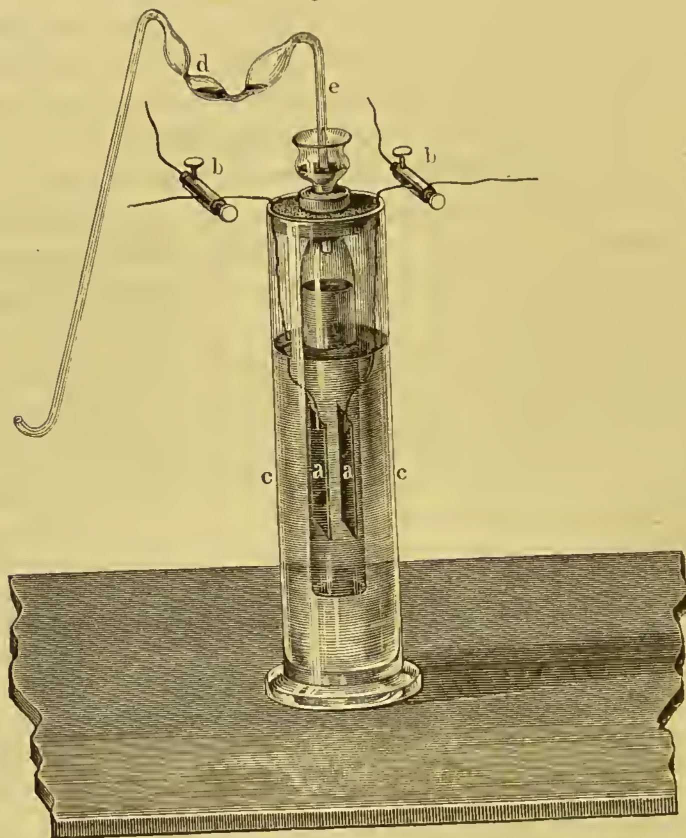
---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 73 u. 74.
[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 76.

Wenn in dem Gasgemisch brennbare Bestandtheile gefunden werden, so isolirt man aus einem neuen Wasserquantum die gelösten Gase und bestimmt die Menge des darin vorhandenen Sauerstoffs durch Absorption mittelst Pyrogallussäure und Kalilauge.

Man führt zu dem Ende das Gasgemisch in das Nitrometer über, lässt aus dem aufgeschmolzenen Trichter zuerst etwa $^1/_2$ ccm concentrirter wässeriger Lösung von Pyrogallussäure und alsdann ca. $2^1/_2$ ccm 30 procentige Kalilauge in das abgesperrte Gasvolum eintreten, bringt das Gas mit der stark alkalischen Lösung von Pyro-

Fig. 22.



gallussäure durch wiederholtes Heben und Senken des offenen Schenkels in möglichst innige Berührung, verdünnt die dunkle Flüssigkeit in dem abgeschlossenen Raume mit etwa 7 ccm Wasser, schichtet auf das Quecksilber im offenen Schenkel 3 ccm 30 procentige Kalilauge und so viel Wasser, dass die über dem Quecksilber in dem verschlossenen und dem offenen Schenkel des Eudiometers befindlichen Flüssigkeitssäulen genau gleich hoch sind, stellt die Quecksilbersäulen, sowie die zuletzt erwähnten Flüssigkeitssäulen in beiden Schenkeln genau auf das gleiche Niveau ein, liest das nicht absorbirte Gasvolum ab, bringt dasselbe von dem

ursprünglichen Gasvolum in Abzug und erfährt so das durch pyrogallussaures Kalium absorbirte Sauerstoffvolum. Dasselbe wird in der später erläuterten Weise auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirt.

Die bei dem soeben beschriebenen Versuche in Anwendung kommende Kalilauge wird verdünnt, damit ihre Tension nicht allzu sehr von der des reinen Wassers abweiche.

Man begeht gleichwohl einen kleinen Fehler, wenn man bei der soeben erwähnten Reduction, wie später vorgeschrieben, an Stelle der nicht bekannten Tension verdünnter Kalilauge die Tension des Wassers in Rechnung stellt; derselbe ist indessen so unbedeutend, dass man denselben vernachlässigen kann.

Die Absorption des Sauerstoffs durch pyrogallussaures Kalium liefert in der Regel nicht so scharfe Werthe wie die Umwandlung des gasförmigen Sauerstoffs in bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Wasser.

Wenn daher das auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltene Gasgemisch, wie dies meist der Fall ist, nur aus Stickstoff und Sauerstoff besteht, so bestimmt man den Sauerstoff am besten durch Verpuffen mit Wasserstoff. Man hat dabei zu beachten, dass das Gasgemisch sich durch den Inductionsfunken entweder gar nicht entzünden lässt oder doch nur unvollständig verbrennt, wenn nach dem Hinzufügen von Wasserstoff das Gesammtvolum der Gase das Volum des darin vorhandenen Sauerstoffs um mehr als das Zehnfache übertrifft[1]). Man hat daher Gasgemischen aus Sauerstoff und Stickstoff, welche nur wenig Sauerstoff enthalten, ausser Wasserstoff noch elektrolytisches Knallgas hinzuzumischen; jedoch darf das nach dem Durchschlagen des Inductionsfunkens verschwindende Volum nie mehr als die Hälfte des vorher vorhandenen Gasvolums betragen, da sonst bei dem Verpuffen nicht nur Wasser, sondern auch Salpetersäure gebildet wird. Bunsen[2]) folgert aus Versuchen, welche er mit Knallgas und Luft angestellt hat, dass auf 100 Vol. nicht brennbarer Gase nie mehr als 24 bis 64 Vol. brennbarer Gase angewandt werden sollte. Nach unseren Beobachtungen darf man diese Grenze, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, in der angegebenen Weise verrücken, wenn schliesslich überschüssiger Wasserstoff unverbrannt zurückbleibt.

Gewöhnlich genügt es, wenn man den durch Auskochen von Wasser erhaltenen Gasen das gleiche Volum Wasserstoff hinzu-

---

[1]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 81.

[2]) Siehe Bunsen, Gasometrische Methoden. II. Aufl. S. 72, 73.

setzt; häufig hat man eine noch kleinere Menge anzuwenden. Der zu den obigen Versuchen dienende Wasserstoff wird aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und mit verdünnter Kalilauge gewaschen, um etwa beigemengte Spuren von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder mitgerissener Schwefelsäure zurückzuhalten. Von dem elektrolytischen Knallgas lässt man bei dem ersten Versuch ein nur geringes Volum eintreten und controlirt durch einen zweiten Versuch unter Anwendung von etwas mehr Knallgas, ob die Verbrennung im ersten Falle eine vollständige gewesen ist. Die in dem U-förmigen Eudiometer befindlichen Gase werden durch Heben und Senken des offenen Schenkels vollständig gemischt, bevor man den Inductionsfunken durchschlagen lässt; auch bewirkt man zweckmässig die Explosion erst, nachdem man den Druck, unter welchem das eingeschlossene Gasvolum steht, durch Senken des offenen Schenkels etwas vermindert hat.

Das auf die eine oder andere Weise ermittelte Sauerstoffvolum wird nach folgender Formel auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirt:

$$V' = \frac{V(B-f).273}{760.(273+t)}$$

wobei V' das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das abgelesene Volum, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur der Luft, während des Versuches in Graden der Centesimalscala und f die von letzterer abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern bezeichnet.

Die hierunter stehende Tabelle giebt die Tensionen des Wasserdampfes an, welche den hierbei in Frage kommenden Temperaturen entsprechen.

Temperatur $= t$	Tension $= f$	Temperatur $= t$	Tension $= f$
10° C. . . .	9,2	17° C. . . .	14,4
11° „ . . .	9,8	18° „ . . .	15,4
12° „ . . .	10,5	19° „ . . .	16,3
13° „ . . .	11,2	20° „ . . .	17,4
14° „ . . .	11,9	21° „ . . .	18,5
15° „ . . .	12,7	22° „ . . .	19,7
16° „ . . .	13,5	23° „ . . .	20,9

Der Gehalt eines Wassers an Sauerstoff wird stets in Cubikcentimetern im Liter angegeben, und der auf die soeben erläuterte Weise sich ergebende Werth ist demnach auf 1 Liter Wasser umzurechnen.

Beispiel.

Um die Anwendbarkeit des im Vorstehenden beschriebenen Apparates darzuthun, haben wir ausgekochtes destillirtes Wasser bei einer bestimmten Temperatur und bei einem von 760 mm nur ganz unerheblich abweichenden Barometerstande mit Luft gesättigt und darin den Sauerstoff bestimmt.

Aus 870 ccm von bei 12° C. und 760,5 mm B. mit Luft gesättigtem Wasser wurden

	18,6 ccm	Gas erhalten.
Dazu Wasserstoff	20	„
Summa	38,6 ccm.	
Nach der Explosion hinterblieben	19,7	„
Es sind mithin verschwunden	18,9 ccm.	

870 ccm Wasser enthalten also $\frac{18,9}{3} = 6,3$ ccm Sauerstoff.

Der Gehalt von 1000 ccm Wasser an Sauerstoff beträgt danach

$$870 : 6,3 = 1000 : x = 7,24 \text{ ccm.}$$

Barometerstand während des Versuchs 761 mm.
Temperatur 18°.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Daten mittelst der obigen Formel die 7,24 ccm auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser von 12° aus der Luft 6,66 ccm Sauerstoff aufgenommen hat.

Die mitgetheilten Daten gestatten natürlich auch, den Gehalt des untersuchten Wassers an Luft überhaupt, sowie an gelöstem Stickstoff zu berechnen.

1000 ccm des obigen bei 12° und 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers enthalten danach:

$$870 : 18,6 = 1000 : x = 21,38 \text{ ccm}$$

bei 761 mm Barometerstand und 18° C. gemessener Luft.

Reducirt man unter Zugrundelegung dieser Zahlen mittelst der obigen Formel die 21,38 ccm Luft auf 0° und 760 mm Barometerstand, so findet man, dass 1 Liter Wasser bei 12° und 760,5 mm Barometerstand 19,67 ccm Luft von 0° und 760 mm Barometerstand aufgenommen hat.

Diese in 1 Liter des untersuchten Wassers aufgelösten 19,67 ccm Luft enthalten, wie oben angegeben, 6,66 ccm Sauerstoff, und demnach 13,01 ccm Stickstoff, und bestehen daher zu 33,85 Proc. aus Sauerstoff und zu 66,15 Proc. aus Stickstoff.

2. Methode von Schützenberger und Risler.

Bei diesem Verfahren überträgt man den in Wasser gelösten Sauerstoff auf eine Lösung von überschüssigem indigweissdisulfonsaurem Natrium, welche dadurch blau gefärbt und nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3Na)_2 + O = C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 + H_2O$$

theilweise in indigblaudisulfonsaures Natrium umgewandelt wird. Das gebildete indigblaudisulfonsaure Natrium wird durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natrium nach der Gleichung:

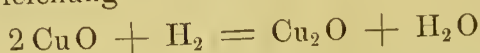


$$C_{16}H_8N_2O_2(SO_3Na)_2 + H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2(SO_3Na)_2$$

in indigweissdisulfonsaures Natrium zurückverwandelt; das Ende der Reaction giebt sich dabei durch einen plötzlichen Uebergang der blauen Farbe der Lösung in eine gelbe Farbe zu erkennen.

Diejenige Menge der Natriumhyposulfitlösung, welche zwei Atome Wasserstoff liefert, entspricht demnach einem Atom Sauerstoff. Die Natriumhyposulfitlösung ist auf eine ammoniakalische Kupferoxydlösung gestellt, deren Kupferoxyd dadurch zu Kupferoxydul reducirt wird. Diese Umwandlung giebt sich durch Entfärbung der Lösung zu erkennen.

Nach der Gleichung:



$$2\,CuO + H_2 = Cu_2O + H_2O$$

entspricht diejenige Menge der Natriumhyposulfitlösung 1 Atom Sauerstoff, welche im Stande ist, 2 Mol. Kupferoxyd zu 1 Mol. Kupferoxydul zu reduciren.

Obschon bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler ausschliesslich das soeben erwähnte Reductionsvermögen des Natriumhyposulfits in Betracht kommt und dabei die genaue Zusammensetzung dieses Salzes gleichgültig ist; sehen wir uns doch gezwungen, auf die Geschichte der unterschwefligen Säure etwas näher einzugehen, da wir anderenfalls befürchten müssen, dass die von uns gebrauchten Bezeichnungen dieser Säure und ihrer Salze zu Irrthümern Veranlassung geben. Eine weitere bezügliche Erörterung erscheint auch deshalb angezeigt, weil die Ergebnisse neuerer Untersuchungen der unterschwefligen Säure noch nicht allgemein in die chemischen Lehrbücher übergegangen sind und weil wir von einer Erörterung dieser Ergebnisse ein besseres Verständniss der im Folgenden besprochenen Reductionserscheinungen erhoffen dürfen.

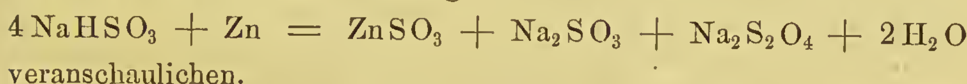
Die unterschweflige Säure ist von Schützenberger[1]) entdeckt worden, welcher sie hydroschweflige Säure genannt hat. Der erste Name ist vorzuziehen, weil im Radical derselben Wasserstoff, worauf der zweite Name hindeutet, allem Anschein nach nicht enthalten ist.

Die unterschweflige Säure ist sehr leicht zersetzlich und auch ihre Salze sind äusserst unbeständige Verbindungen. Bis jetzt ist es nicht gelungen, die unterschweflige Säure oder eines ihrer Salze zu isoliren.

Das Natriumsalz der unterschwefligen Säure bildet sich bei der Einwirkung metallischen Zinks auf saures schwefligsaures Natrium.

Schützenberger[2]) hat für das Natriumhyposulfit die Formel $NaHSO_2$ aufgestellt. A. Bernthsen[3]) hat durch eingehende quantitative Versuche das Nichtzutreffende dieser Formel dargethan und dadurch im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass Natriumhyposulfit nach der Formel $Na_2S_2O_4$ und demgemäss die freie unterschweflige Säure nach der Formel $H_2S_2O_4$ zusammengesetzt ist.

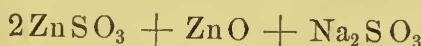
Mit Hülfe dieser Formel lässt sich die Bildung des Natriumhyposulfits durch die Gleichung:



$$4\,NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$$

veranschaulichen.

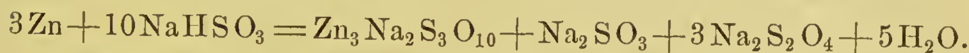
Bei Einwirkung von Zink auf concentrirte Lösungen von saurem schwefligsaurem Natrium scheidet sich immer ein Doppelsalz aus basisch schwefligsaurem Zink und schwefligsaurem Natrium von der Formel:



$$2\,ZnSO_3 + ZnO + Na_2SO_3$$

ab, während Natriumhyposulfit in Lösung verbleibt.

Will man in der Bildungsgleichung des Natriumhyposulfits der Entstehung dieses Doppelsalzes Rechnung tragen, so erhält dieselbe die folgende Gestalt:



$$3\,Zn + 10\,NaHSO_3 = Zn_3Na_2S_3O_{10} + Na_2SO_3 + 3\,Na_2S_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Das Natriumhyposulfit geht unter der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser nach der Gleichung:

---

[1]) Ann. chim. phys. 4me série, LXX, 351 und Bullet. soc. chim. 1873, XIX, 152.

[2]) Loc. cit.

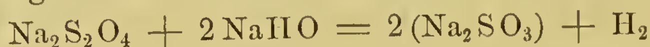
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. XIV, 438. Liebig's Annalen CCVIII, 142 und CCXI, 285. Siehe auch Schützenberger, Compt. rend. XCII, 875; XCIII, 151.



$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3$$

wieder in saures schwefligsaures Natrium über. Es resultiren natürlich neutrale Sulfite, wenn bei dieser Reaction Basen im Ueberschuss zugegen sind.

Die Einwirkung, welche Natriumhyposulfit in schwach alkalischer Lösung auf reducirbare Substanzen ausübt, lässt sich durch die Gleichung:

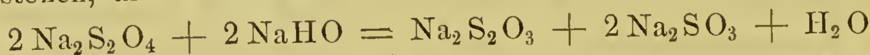


$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaHO = 2\,(Na_2SO_3) + H_2$$

ausdrücken.

Ein Molecül Natriumhyposulfit liefert demnach zwei Atome für Reductionen verfügbaren Wasserstoffs und zeigt also bei der obigen Sauerstofftitrirung ein Atom Sauerstoff an.

Das Natriumhyposulfit erleidet bei längerem Aufbewahren seiner alkalischen Lösungen eine spontane Zersetzung, wobei thioschwefelsaures Natrium, $Na_2S_2O_3$, und schwefligsaures Natrium entstehen, und welche nach der Gleichung:

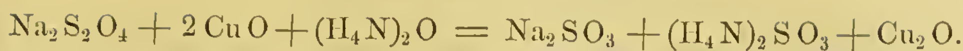


$$2\,Na_2S_2O_4 + 2\,NaHO = Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3 + H_2O$$

einzutreten scheint. Das stark reducirende Natriumhyposulfit wird dabei in zwei Verbindungen: Natriumthiosulfat und Natriumsulfit, umgewandelt, welche bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur nicht ohne Weiteres reducirend wirken. Bei der Verwendung von Natriumhyposulfit für titrimetrische Zwecke hat man dieser freiwilligen Zersetzung durch eine häufige Controle des Natriumhyposulfittiters Rechnung zu tragen, auch wenn die Lösung dieses Salzes durch geeignete Vorkehrungen sorgfältig vor der in der oben erläuterten Weise erfolgenden Oxydation durch den Sauerstoff der Luft geschützt ist.

Das Natriumhyposulfit ist, wie schon bemerkt, noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden. Bei der Bereitung titrirter Lösungen von Natriumhyposulfit kann man daher nicht von abgewogenen Mengen dieses Salzes ausgehen, sondern hat vielmehr die reducirende Einwirkung einer Natriumhyposulfitlösung von unbekannter Concentration auf eine leicht abzuwägende reducirbare Verbindung festzustellen. Man bedient sich dabei, wie ebenfalls bereits angeführt wurde, einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung von bekanntem Gehalt an Kupferoxyd, welche durch Auflösen einer abgewogenen Menge Kupfersulfat in überschüssigem Ammoniak unschwer zu erhalten ist.

Die durch Natriumhyposulfit bewirkte Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



$$Na_2S_2O_4 + 2\,CuO + (H_4N)_2O = Na_2SO_3 + (H_4N)_2SO_3 + Cu_2O.$$

A. Bernthsen[1]) ist der Ansicht, dass die Entfärbung der blauen ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche das Ende dieser Reaction anzeigt, nicht immer leicht zu erkennen sei, und schlägt daher vor, der ammoniakalischen Lösung gegen Ende des Versuches einige Tropfen Indigolösung hinzuzusetzen. Die dadurch wieder hergestellte deutlich blaue Farbe der Lösung schlägt in Folge der Reduction von Indigblau zu Indigweiss plötzlich in eine hellgelbe um, sobald die gesammte Menge des Kupferoxyds in Kupferoxydul übergegangen ist. Wir haben auch ohne Anwendung dieses Kunstgriffes Schwierigkeiten in der Erkennung der Endreaction nicht gefunden, unterlassen jedoch nicht, denselben anzuführen, da die Empfindlichkeit der Augen für Farbenerscheinungen bei verschiedenen Personen sehr verschieden ist.

Der obige Versuch ist auch insofern interessant, als er zeigt, dass Indigo schwerer als Kupferoxyd zu reduciren, bezw. Indigweiss leichter als Kupferoxydul zu oxydiren ist.

Indigweiss nimmt Sauerstoff auch begieriger auf als Natriumhyposulfit. Wenn man daher einem Wasser, welches Sauerstoff gelöst enthält, einige Tropfen Indigolösung und alsdann Natriumhyposulfit hinzufügt, so wird die Indigolösung erst entfärbt, nachdem die gesammte Menge des in dem Wasser gelösten Sauerstoffs auf Natriumhyposulfit übertragen worden ist.

Der Gedanke liegt nahe, dieses Verhalten zu einer directen Titrirung des Sauerstoffs im Wasser zu verwerthen, oder aber den in Wasser gelösten Sauerstoff zunächst auf eine ammoniakalische Kupferoxydullösung zu übertragen und die Menge des gebildeten Kupferoxyds mit Natriumhyposulfit auszutitriren.

Man bekommt in beiden Fällen nicht scharfe Resultate, weil dabei ein Theil des in Wasser gelösten Sauerstoffs immer zu anderweitigen Oxydationen und zwar höchst wahrscheinlich zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd[2]) verwandt wird, welche Verbindung nach neueren Versuchen von Katharine J. Williams und W. Ramsay[3]) nur theilweise von Natriumhyposulfit wieder reducirt wird.

Dieser Uebelstand und die dadurch veranlassten Verluste an Sauerstoff vermeidet man, wenn man nach dem im Folgenden weiter

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. XIII, 2277.

[2]) Siehe auch Schützenberger und Risler, Bull. soc. chim. 1873, XX, 154.

[3]) Journ. Chem. soc. 1886; Transactions 760.

erläuterten Verfahren von Schützenberger und Risler den in Wasser gelösten Sauerstoff bei etwas erhöhter Temperatur auf die energisch reducirende Indigweisslösung überträgt.

Zur Ausführung der Methode von Schützenberger und Risler bedarf man:

1. eine ammoniakalische Kupferoxydlösung von bestimmtem Gehalt,
2. eine damit titrirte Lösung von Natriumhyposulfit und
3. eine Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium, welche vor Ausführung des Versuches durch Natriumhyposulfit zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt wird.

Wir beschreiben zunächst die Herstellung dieser Lösungen.

1. Ammoniakalische Kupferoxydlösung von bestimmtem Gehalt.

Man befreit zerkleinerte Krystalle von chemisch reinem Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst rasch von anhaftendem hygroskopischem Wasser und löst davon 4,469 g in ca. 100 ccm ausgekochten Wassers auf. Man fügt danach wässeriges Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt die dadurch erhaltene, tiefblaue Lösung mit ausgekochtem destillirtem Wasser zu einem Liter. Je 10 ccm dieser Lösung geben bei der Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul 0,0014336 g oder 1 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm B. ab.

2. Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Behufs Darstellung der für die Sauerstofftitrirung erforderlichen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium wird eine käufliche Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit destillirtem Wasser verdünnt, bis ihr Vol.-Gew. 1,25 beträgt, und diese Flüssigkeit in einer Flasche 5 bis 10 Minuten mit Zinkstaub geschüttelt. Es tritt dabei eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein, welche man eventuell durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu mässigen hat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit dem zehnfachen Volum ausgekochten destillirten Wassers, giesst möglichst rasch von dem sich zu Boden setzenden Niederschlage ab und versetzt die Lösung in einer luftdicht verschliessbaren Flasche mit Kalkmilch, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction angenommen hat. Man trägt Sorge, hierbei die

Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nach Möglichkeit auszuschliessen, indem man die betreffende Flasche vollständig mit der Flüssigkeit füllt. Nachdem der besonders aus überschüssigem Kalkhydrat, Zinkoxydhydrat und gefälltem Calciumsulfit bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst rasch durch ein Faltenfilter und bewahrt das klare, nahezu farblose Filtrat in gut verschliessbaren kleinen Fläschen auf, welche wiederum vollständig damit gefüllt werden. In dem Filtrat ist Natriumhyposulfit neben Sulfaten, Sulfiten und Thiosulfaten des Natriums, Calciums und Zinks, sowie überschüssiges Calciumhydrat, bezw. dadurch in Freiheit gesetztes Natriumhydrat enthalten. Die ausser dem unterschwefligsauren Natrium vorhandenen Salze üben keinen störenden Einfluss aus, da sie unter den im Folgenden vorgeschriebenen Bedingungen weder auf die ammoniakalische Kupferoxydlösung, noch auf Indigolösung, noch auf freien Sauerstoff reducirend einwirken. Diese Lösung wird nach vorheriger geeigneter Verdünnung zum Titriren verwandt.

Titerstellung der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Man bringt in eine kleine dreihalsige Woulff'sche Flasche, welche nicht über 200 ccm fasst, 10 oder 25 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung von bestimmtem Gehalt. Die eine Tubulatur trägt ein mittelst eines durchbohrten Korkes luftdicht eingefügtes, fast bis auf den Boden des Gefässes reichendes Knierohr, durch welches ein Strom mit Natronlauge gewaschenen Wasserstoffs in den Apparat eintritt. Die Ableitung des Gases geschieht durch ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches in der Durchbohrung des die dritte Tubulatur verschliessenden Stopfens steckt. Dasselbe schneidet mit der unteren Fläche des Korkes ab; sein äusseres Ende ist mit einer kleinen Waschflasche verbunden, wodurch das im Inneren des Apparates vorhandene Gas vollständig von der Luft abgeschlossen wird. Die dritte Tubulatur trägt einen Stopfen, durch dessen Durchbohrung die Ausflussspitze der die Natriumhyposulfitlösung enthaltenden Bürette gesteckt wird. Nachdem man durch Einleiten von Wasserstoff die Luft aus dem Apparate sorgfältig verdrängt hat, lässt man aus der Bürette allmählich und unter Umschütteln die Lösung von unterschwefligsaurem Natrium hinzutropfen, bis die Kupferoxydlösung vollständig entfärbt ist.

Man stellt die Woulff'sche Flasche zweckmässig auf ein Stück weisses Papier, um den Moment der Entfärbung genau beob-

achten zu können. Die Reaction verläuft glatt; nur wenn man überschüssiges unterschwefligsaures Natrium hinzufügt oder bei höherer Temperatur operirt, entstehen Fällungen, nach Schützenberger zuerst von Kupferhydrür und später von Schwefelkupfer.

Will man bei dem obigen Versuch nach Bernthsen[1]) Indigolösung als Indicator benutzen, so versieht man die mittlere Tubulatur mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. In die eine Durchbohrung fügt man die Ausflussspitze der die Natriumhyposulfitlösung enthaltenden Bürette und in die zweite Durchbohrung die Ausflussspitze einer Bürette, welche mit der hierunter beschriebenen Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium gefüllt ist. Nachdem man der ammoniakalischen Kupferoxydlösung so viel Natriumhyposulfitlösung hinzugefügt hat, dass dieselbe kaum noch blau erscheint, lässt man zwei bis drei Tropfen Indigolösung aus der zweiten Bürette hinzufliessen. Die schmutzigblaue Färbung der Flüssigkeit, welche dadurch bewirkt wird, schlägt bei weiterem Zusatz von Natriumhyposulfit plötzlich und scharf in ein reines Hellgelb um, indem indigweissdisulfonsaures Natrium entsteht.

Man verdünnt nach dem Ergebniss des ersten Versuches die Lösung von unterschwefligsaurem Natrium mit so viel ausgekochtem destillirtem Wasser, dass etwa 5 ccm zur Reduction von 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung erforderlich sind.

3. Lösung von indigblaudisulfonsaurem Natrium.

Man löst 100 g käufliche Indigcarminpaste in 2 Litern Wasser auf und filtrirt. An Stelle der Paste kann man auch eine entsprechende Menge trockenes, im Handel unter dem Namen Indigotin gehendes, indigblaudisulfonsaures Natrium benutzen. Man wählt die Concentration der Indigolösung zweckmässig so, dass von ein und demselben Volum der titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ungefähr gleiche Volume der Indigo- und Kupferlösung entfärbt werden. Die Indigolösung darf eher noch etwas verdünnter sein. Um die Concentration der Indigolösung zu ermitteln, kann man sich desselben Apparates, wie bei der Titrirung des unterschwefligsauren Natriums mit ammoniakalischer Kupferlösung bedienen.

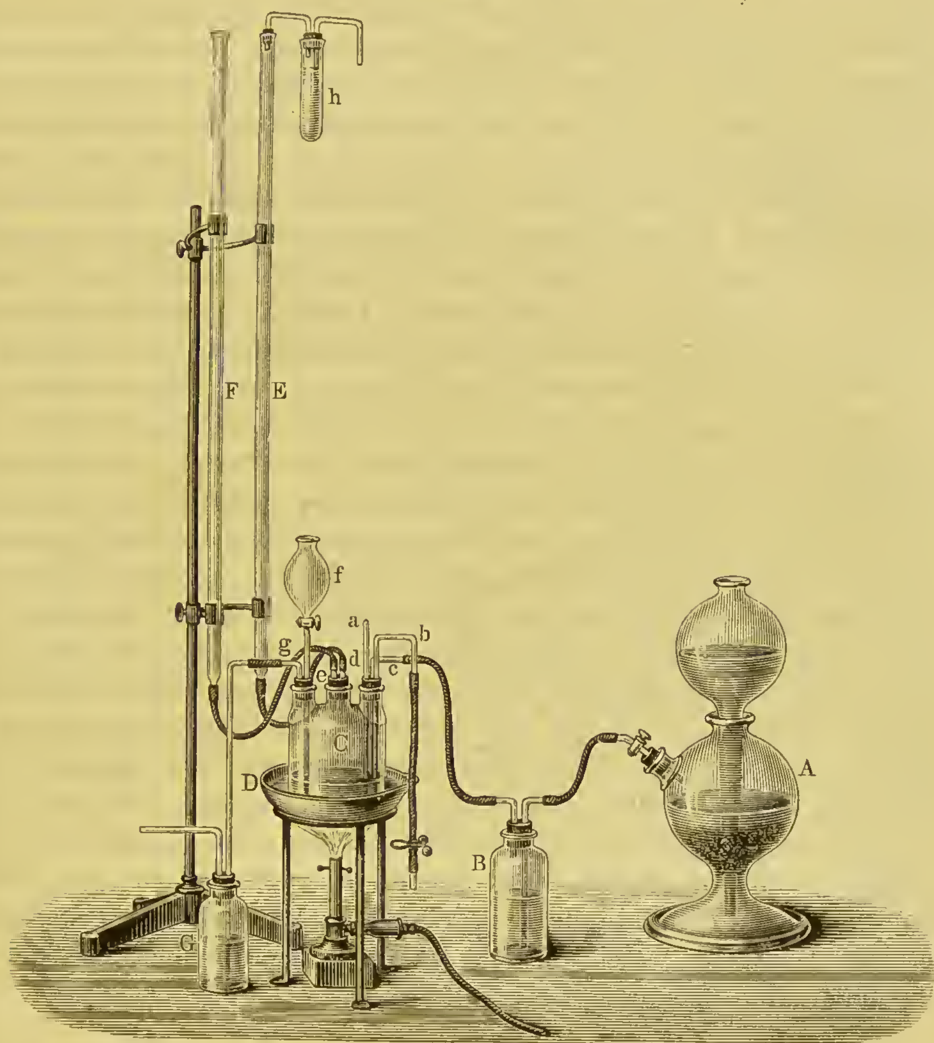
---

[1]) Loc. cit.

Apparat, welcher zur Titrirung des in Wasser gelösten Sauerstoffs erforderlich ist.

In die auf einem Dreifusse befindliche Porzellanschale *D* setzt man eine dreihalsige Woulff'sche Flasche *C*, welche etwa 1 Liter

Fig. 23.



Wasser fasst. Von den drei Tubulaturen der Flasche *C* sind zwei durch doppelt durchbohrte, die dritte durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der einen Durchbohrung des dreifach durchbohrten Stopfens befindet sich ein luftdicht

verschiebbares Gaszuleitungsrohr *c*, welches in die Flasche *C* hineinragt; durch die zweite Durchbohrung ist ein Thermometer *a* gesteckt, und in der dritten Durchbohrung befindet sich der Heber *b*, dessen kürzerer Schenkel nahe über dem Boden der Woulff'schen Flasche endet. In die Durchbohrungen des mittleren Stopfens können luftdicht die Ausflussspitzen *d* und *e* der graduirten Büretten *E* und *F* eingefügt werden. Die Ausflussspitzen sind mit den Büretten durch Kautschukschläuche verbunden, welche eine genügende Länge haben, um ein freies Bewegen der Flasche *C* zu gestatten. Der untere Abschluss der Büretten wird statt der sonst üblichen Quetschhähne durch gut abgeschmolzene Stückchen eines Glasstabes bewirkt, welche man in die verbindenden Kautschukschläuche steckt. Indem man den Kautschukschlauch an der durch das Glasstückchen verschlossenen Stelle mit den Fingern zur Seite zieht, entsteht eine freie Rinne, durch welche die titrirte Lösung aus der Bürette abfliessen kann. In der einen Durchbohrung des dritten Stopfens befindet sich ein bis fast auf den Boden der Flasche *C* reichendes, durch einen Glashahn verschliessbares Trichterrohr *f*, welches zum Einlassen des zu untersuchenden Wassers bestimmt ist und mindestens 250 ccm Wasser fasst. In der zweiten Durchbohrung steckt ein dicht unter dem Stopfen endigendes Gasableitungsrohr *g*. Dasselbe wird mit der mit Wasser beschickten Waschflasche *G* verbunden, welche Anordnung gestattet, das Innere der Flasche *C* vollständig von der äusseren Luft abzuschliessen. *A* ist ein Kipp'scher Wasserstoffentwickelungsapparat, *B* eine Waschflasche, welche man zur Hälfte mit verdünnter Alkalilauge füllt, um jede Spur von aus *A* mitgerissener Säure zurückzuhalten. Die Bürette *E* ist zur Aufnahme der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bestimmt; ihr oberes Ende ist durch einen zur Hälfte mit Bimssteinstücken und einer Lösung von pyrogallussaurem Kalium gefüllten Waschapparat *h* verschlossen, um die bei dem Abfliessen der Lösung aus der Bürette von aussen nachgesogene Luft möglichst von Sauerstoff zu befreien. In die Bürette *F* wird die Indigolösung gebracht. Man wähle in $^1/_{10}$ ccm getheilte Büretten, welche 60 bis 100 ccm fassen, um ein häufiges Nachfüllen der Lösungen zu vermeiden.

Ausführung des Versuches.

Dieselbe geschieht in folgender Weise:

Man füllt die Bürette *E* mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und controlirt genau den Wirkungswerth dersel-

ben, indem man sie in der bereits beschriebenen Weise mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung titrirt. Man entfernt darauf die Ausflussspitze der Bürette *E* aus der kleinen dreihalsigen Woulff-schen Flasche und fügt sie in eine der Durchbohrungen des mittleren Stopfens der grossen dreihalsigen Flasche *C* ein. Man füllt die Flasche *C* mit ausgekochtem warmem Wasser und verdrängt dasselbe bis auf ca. 250 ccm durch Wasserstoff, indem man das überschüssige Wasser durch den Heber *b* ausfliessen lässt. Darauf fügt man 30 bis 40 ccm Indigolösung von der angegebenen Concentration hinzu und fährt behufs vollständiger Verdrängung jeder Spur von Luft mit dem Zuleiten von Wasserstoff fort, indem man das Wasserstoffzuleitungsrohr so tief in die Flasche *C* einsenkt, dass sein unteres Ende nur wenige Millimeter von dem Flüssigkeitsniveau entfernt ist. Die Schale *D* wird mit Wasser gefüllt und erhitzt, bis das in die Flüssigkeit der Flasche *C* eingesenkte Thermometer ca. 45° anzeigt. Diese Temperatur wird während des Versuches innegehalten. Sobald aus der Waschflasche *G* reiner Wasserstoff entweicht, lässt man aus der Bürette *E* unterschwefligsaures Natrium hinzufliessen, bis die Indigolösung dadurch soeben entfärbt ist.

Man saugt nun, indem man einen Augenblick den Glashahn öffnet, mit dem Munde die Flüssigkeit in dem Trichterrohr *f* soweit in die Höhe, dass der unter dem Glashahn befindliche Theil des Rohres damit vollständig angefüllt ist. Durch Umschwenken der Flasche *C* erfährt man leicht, ob darin noch eine Spur Luft zurückgeblieben ist; die Anwesenheit derselben giebt sich sofort durch Bläuung der Flüssigkeit zu erkennen. Eine etwa eintretende Bläuung wird durch Hinzulassen einiger Tropfen der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium entfernt. Wenn die Farbennüance der Flüssigkeit sich beim Umschütteln nicht mehr ändert, notirt man den Stand der titrirten Lösung in der Bürette *E*, verlangsamt den Wasserstoffstrom und lässt nun durch das Trichterrohr *f* 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Apparat eintreten. Man giebt sorgfältig Acht, dass nicht gleichzeitig mit dem Wasser Luftblasen in die Flasche *C* gelangen, und verdrängt das in dem unteren Theile des Trichterrohrs *f* zurückbleibende sauerstoffhaltige Wasser, indem man eine kleine Menge ausgekochten luftfreien Wassers nachfliessen lässt. Man schüttelt um und lässt von der titrirten Lösung des unterschwefligsauren Natriums unter fortwährendem Hin- und Herbewegen der Flasche *C* so viel eintreten, dass die ursprüngliche Farbennüance der darin enthaltenen Flüssigkeit soeben wieder hergestellt wird. Der Farbenton schwankt, je

nach der Concentration der Indigolösung und je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger alkalisch reagirt, zwischen Hellgelb und Bräunlichgelb; einige Uebung lässt den richtigen Farbenton leicht erkennen. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern der titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ergiebt sich unmittelbar der Gehalt des untersuchten Wassers an Sauerstoff.

Beispiel.

4,2 ccm der angewandten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium entsprachen 10 ccm der titrirten Kupferoxydlösung, und daher 0,0014336 g = 1 ccm Sauerstoff von 0^0 und 760 mm Barometerstand.

Zum Versuch wurden 250 ccm eines bei 12^0 und 760,5 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers angewandt.

Zur Reduction des gebildeten indigblaudisulfonsauren Natriums waren 7,2 ccm der obigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium erforderlich, welche mithin dem in $\frac{1}{4}$ Liter des untersuchten Wassers enthaltenen Sauerstoff entsprechen. Dem in 1 Liter desselben Wassers vorhandenen gelösten Sauerstoff entsprechen $4 \times 7{,}2 = 28{,}8$ der titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. Da 4,2 ccm von letzterer 1 ccm Sauerstoff anzeigen, wird der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 Liter berechnet, zu $\frac{28{,}8}{4{,}2} = 6{,}85$ ccm Sauerstoff von 0^0 und 760 mm Barometerstand gefunden.

In demselben Apparate können zwei Sauerstoffbestimmungen hinter einander ausgeführt werden, da der Apparat nach Beendigung eines Versuches für den folgenden bereit ist. Da indessen die Lösung des indigweissdisulfonsauren Natriums bei längerem Erhitzen etwas aufdunkelt, ist es zweckmässig, den Apparat nach jedem Versuche zu entleeren. Es kann dies, ohne dass Luft eintritt, geschehen, indem man den Wasserstoffstrom stärker anstellt und die Lösung aus der Flasche *C* mittelst des Hebers *b* entfernt. Man beschickt die Woulff'sche Flasche alsdann von Neuem mit ca. 250 ccm ausgekochten Wassers, welche man durch den Trichter *f* eintreten lässt, und verfährt im Uebrigen bei einem neuen Versuche genau nach der obigen Vorschrift.

Die Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ist, wie schon bemerkt, sehr leicht veränderlich; dieser Umstand fällt jedoch wenig ins Gewicht, wenn man den Titer derselben nach dem Auffüllen

der Bürette stets von Neuem controlirt. Die Lösung verändert sich in wenigen Tagen in der Bürette nicht, wenn der Sauerstoff der Luft davon ferngehalten wird, was leicht durch den in der Zeichnung vermerkten, mit pyrogallussaurem Kalium gefüllten, kleinen Waschapparat *h* zu bewerkstelligen ist. Trotzdem verbraucht man die in der Bürette vorhandene Lösung nicht ganz, sondern verwirft die letzten 15 bis 20 ccm, weil dieselben der Einwirkung etwa eingedrungenen Sauerstoffs am meisten ausgesetzt gewesen sind.

Wenn man in der angegebenen Weise nach jeder neuen Füllung den Titer controlirt, ist es nicht nothwendig, bei dem Einbringen der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium in die Bürette besondere Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Da der früher erwähnten freiwilligen Zersetzung des Natriumhyposulfits wegen der Titer seiner Lösung unter allen Umständen häufig controlirt werden muss, ist es zwecklos, eine grössere Vorrathsflasche, welche Natriumhyposulfitlösung enthält, mit der Bürette *E* unter sorgfältigem Ausschluss der Luft zu verbinden. Die Lösung wird besser in kleinen, luftdicht verschliessbaren Flaschen aufbewahrt und als unbrauchbar verworfen, wenn davon mehr als 6 ccm zur Reduction von 10 ccm der titrirten Kupferlösung erforderlich sind.

Wie aus der obigen Beschreibung erhellt, ist es im Allgemeinen nicht nothwendig, genau festzustellen, wie viel Cubikcentimeter der auf die ammoniakalische Kupferlösung gestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern der Indigolösung entsprechen. Dies muss jedoch geschehen, wenn man zur Controle des Titers der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium nicht die ammoniakalische Kupferlösung, sondern, was gewisse Vortheile bietet, die ebenfalls sehr beständige Indigolösung anwenden will.

Beispiel.

Man hat ermittelt, dass 5,2 ccm der in die Bürette eingefüllten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen. Man hat ferner festgestellt, dass 10 ccm der Indigolösung durch 4,1 ccm derselben Lösung von unterschwefligsaurem Natrium entfärbt werden. Nach der Proportion $4,1 : 10 = 5,2 : x$ ergiebt sich daraus, dass 12,7 ccm der Indigolösung 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen.

Nach mehreren Bestimmungen wurde die Bürette mit einer neuen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium beschickt und

der Apparat in bekannter Weise zur Ausführung eines Versuches vorbereitet. Bevor man aber eine neue Wasserprobe in den Apparat brachte, liess man 12,7 ccm der Indigolösung einfliessen und stellte fest, dass zu deren Entfärbung von der frisch eingefüllten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium 4,7 ccm erforderlich waren, welche demgemäss 1 ccm Sauerstoff entsprachen.

Wir haben gewöhnlich den Titer durch die Kupferlösung controlirt, weil der Versuch keinerlei Schwierigkeiten bietet und die Endreaction dabei fast noch schärfer als bei Anwendung der Indigolösung zu erkennen ist. Die Controle durch die Indigolösung bietet den Vortheil dar, dass sie sich in demselben Apparate ausführen lässt, in welchem der Sauerstoff in Wasser bestimmt wird.

Methode von Mohr.

Dieselbe beruht darauf, dass man den in einem bestimmten Wasserquantum gelösten Sauerstoff auf Eisenoxydulhydrat überträgt, welches man aus einer dem Wasser hinzugefügten, mit Kaliumpermanganat titrirten Eisensulfatlösung gefällt hat. Nach geschehener Einwirkung löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf und bestimmt, wie viel Cubikcentimeter der Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation des noch vorhandenen Eisenoxydulsalzes erforderlich sind. Zieht man diese von der Anzahl von Cubikcentimetern der Kaliumpermanganatlösung ab, welche der dem Wasser hinzugesetzten Menge der Eisensulfatlösung entspricht, so ergiebt sich aus der Differenz unmittelbar die Menge des auf das Eisenoxydulhydrat übertragenen, im Wasser vorhanden gewesenen freien Sauerstoffs.

Zu der Methode von Mohr sind erforderlich:

1) Eine titrirte, am besten auf $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung gestellte Lösung von Kaliumpermanganat.

2) Eine damit titrirte saure Eisenvitriollösung, deren Titer, weil leicht veränderlich, häufig zu controliren ist und so gestellt wird, dass etwa gleiche Volume der Eisensulfatlösung und der $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung dieselbe Menge Kaliumpermanganat reduciren.

Ausführung des Versuches.

Man bringt 500 ccm des zu untersuchenden Wassers in eine luftdicht verschliessbare Flasche, welche damit beinahe angefüllt wird, fügt 10 ccm der Eisensulfatlösung hinzu und verdrängt

die im oberen Theil des Gefässes noch vorhandene Luft durch einen Strom rasch zugeleiteter Kohlensäure, indem man die Vorsicht gebraucht, dass die Gaszuleitungsröhre nicht in die Flüssigkeit taucht. Man lässt nun mit Hülfe eines mit ausgekochter 10 procentiger Natronlauge gefüllten und mit Glashahn versehenen Trichterrohrs, dessen unteres Ende man fast bis auf den Boden der Flasche in die Flüssigkeit einsenkt, so viel Natronlauge hinzufliessen, als zur Ausfällung des Eisenoxydulhydrats erforderlich ist, zieht das Trichterrohr schnell heraus, verstöpselt die Flasche und lässt sie unter zeitweisem Umschütteln in einem mit warmem Wasser gefüllten Gefäss etwa $^1/_2$ Stunde stehen. Danach kühlt man ab, löst den entstandenen Niederschlag möglichst rasch in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, welche aus gleichen Raumtheilen Wasser und concentrirter Schwefelsäure besteht, und titrirt bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat aus.

Es ist selbstverständlich, dass man mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens nur dann zuverlässige und bei verschiedenen Versuchen mit einander vergleichbare Resultate erhalten kann, wenn man mit peinlichster Sorgfalt darauf Acht giebt, dass nicht auf irgend einem Wege additioneller Sauerstoff, z. B. in Folge nicht vollständigen Verdrängens der über der Flüssigkeit stehenden Luft durch Kohlensäure, oder durch Anwendung von Reagentien, welche nennenswerthe Mengen von Sauerstoff gelöst enthalten, zu dem ausgefällten Eisenoxydulhydrat gelangt. Aus diesem Grunde ist es unbedingt erforderlich, zu dem Versuch ein Gefäss anzuwenden, welches von der zu untersuchenden Wasserprobe und der erforderlichen titrirten Ferrosulfatlösung soweit angefüllt wird, dass nur noch ein geringes Volum Luft daraus durch Kohlensäure zu verdrängen ist. Wir wenden zum Versuch nur 10 ccm Ferrosulfatlösung an, weil Spuren darin gelösten Sauerstoffs ohne Einfluss auf das Ergebniss des Versuches sind, und benutzen zum Ausfällen des Eisenoxydulhydrats ausgekochte Natronlauge und nicht Ammoniak, weil die erstere bei sorgfältiger Bereitung leicht frei von gelöstem Sauerstoff erhalten werden kann, was bei der käuflichen Ammoniaklösung nicht der Fall ist. Wir lassen von der ausgekochten Natronlauge so viel hinzufliessen, dass die Kohlensäure bis auf 20 oder 30 ccm aus der Flasche verdrängt wird und giessen die Natronlauge durch ein bis auf den Boden des Gefässes reichendes Trichterrohr ein, damit diese nicht alsbald mit der Kohlensäure in Berührung kommt, diese absorbirt und dadurch veranlasst, dass von aussen Luft in die Flasche nachströmt. Diese Fehlerquelle zumal wird durch die vorgeschriebene Versuchsanord-

nung ausgeschlossen, da die specifisch schwere Natronlauge sich nicht alsbald mit der verdünnten Ferrosulfatlösung mischt und man, bis dies geschieht, die Flasche luftdicht verstöpselt haben kann.

Wenn man die erwähnten Bedingungen mit peinlichster Sorgfalt innehält, so gelingt es, bis zu diesem Stadium des Versuches das Hinzutreten additionellen Sauerstoffs von aussen ganz auszuschliessen.

Das Eisenoxydulhydrat, obschon frisch gefällt, nimmt den in Wasser gelösten Sauerstoff doch viel langsamer als Indigweisslösung auf, man hat die Reaction durch Erwärmen des Flascheninhalts auf ca. 40° zu unterstützen, wenn sie einigermaassen quantitativ verlaufen soll. Man bewerkstelligt das durch Eintauchen der Flasche in warmes Wasser, wobei man die Flasche umkehren kann, wenn man den Glas- oder Kautschukstopfen zuvor durch einen Bindfaden befestigt hat.

Die im Ueberschuss angewandte ausgekochte Natronlauge absorbirt die vorhandene gasförmige Kohlensäure theilweise oder ganz, so dass in der Flasche stets ein Vacuum entsteht. Man hat daher für gut schliessende Stopfen Sorge zu tragen. Wenn man die Stopfen entfernt, strömt immer Luft in die Flasche. Aus diesem Grunde muss man in demselben Augenblicke die zum Auflösen des Eisenniederschlages erforderliche Schwefelsäure eingiessen und von Neuem Kohlensäure zuleiten, sobald die Auflösung nicht glatt erfolgt. Die Versuchsanordnung ist richtig, wenn in der Flasche schliesslich nur so viel gaserfüllter Raum zurückbleibt, als zur Austitrirung des überschüssigen Ferrosulfats soeben erforderlich ist.

Beispiel.

10,6 ccm der angewandten Kaliumpermanganatlösung entsprachen 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung und daher 0,008 g = 5,58 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand.

10 ccm der Eisensulfatlösung wurden genau von 10 ccm derselben Chamäleonlösung oxydirt.

Zum Versuch wurden 500 ccm des bei 12° und 760,5 mm Barometerstand mit Luft gesättigten Wassers angewandt, welche man mit 10 ccm der obigen Eisensulfatlösung, sowie mit Natronlauge versetzte u. s. f.

Nach halbstündiger Einwirkung bei ca. 40° und nach dem Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure waren zur Oxydation des unverändert gebliebenen Eisenoxydulsalzes 5 ccm Kaliumpermanganatlösung erforderlich.

Da die hinzugesetzten 10 ccm der Eisensulfatlösung, um oxydirt zu werden, 10 ccm der Chamäleonlösung bedürfen, so entsprechen 10 — 5 = 5 ccm der Kaliumpermanganatlösung dem gebildeten Eisenoxydsalze und daher auch dem in den angewandten 500 ccm Wasser gelösten Sauerstoff. Dem in einem Liter desselben Wassers vorhandenen freien Sauerstoff entsprechen mithin 10 ccm derselben Chamäleonlösung. Da 10,6 ccm der letzteren 5,58 ccm Sauerstoff anzeigen, so wird der Sauerstoffgehalt des betreffenden Wassers, auf 1 Liter berechnet, nach der Proportion 10,6 : 5,58 = 10 : x zu 5,26 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand gefunden.

Wie nothwendig es ist, die Reaction bei der Mohr'schen Methode in der vorgeschriebenen Weise durch Erwärmen zu unterstützen, geht aus den folgenden Beispielen hervor:

Es wurde der Sauerstoffgehalt eines Wassers *a*, welches thatsächlich 6 ccm Sauerstoff im Liter enthielt, nach dem Mohr'schen Verfahren bei einer Versuchstemperatur von 10° zu nur 3,6 ccm gefunden, während sich nach derselben Methode 4,92 ccm ergaben, als man die Temperatur der Versuchsflüssigkeit durch Eintauchen der Flasche in warmes Wasser auf 37° steigerte.

Der Sauerstoffgehalt von zwei anderen Wässern wurde bei verschiedenen Temperaturen nach Mohr, wie folgt, gefunden:

Temperatur	Wasser Nr. b.	Temperatur	Wasser Nr. c.
8°	0,89 ccm	3°	1,12 ccm
37,5°	2,00 „	37,5°	3,20 „

Bemerkungen zu den verschiedenen Bestimmungen des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Geeignete Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Tragweite der beschriebenen drei Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs ergeben sich, wenn man die Resultate derselben durch die von Bunsen ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser controlirt.

C. Preusse und der eine von uns[1]) haben nach den drei Methoden zunächst ein bei 12° und 760,5 mm Barometerstand mit Luft gesättigtes Wasser untersucht.

Der Absorptionscoëfficient der Luft für Wasser von 12° ist nach Bunsen[2]) 0,01882. 1 Liter Wasser ist also im Stande,

[1]) Loc. cit.

[2]) Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 387.

unter einem Druck von 760 mm Barometerstand und bei 12° 18,82 ccm Luft von 0° und 760 mm Barometerstand aufzulösen. Die in Wasser gelöste Luft besteht nach Bunsen[1]) im Mittel aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff.

In den obigen 18,82 ccm Luft sind daher 6,57 ccm Sauerstoff und 12,25 ccm Stickstoff enthalten.

Von den drei beschriebenen Methoden gestattet nur das gasvolumetrische Verfahren nach Preusse und Tiemann eine Ermittelung sämmtlicher, soeben angeführter Werthe. Wir stellen im Folgenden einige nach Bunsen berechnete und nach Preusse und Tiemann gefundene Zahlen zusammen.

1 Liter Wasser löst bei 12° und ca. 760 mm Barometerstand	Nach Bunsen berechnet:	Nach Preusse und Tiemann gefunden:
Luft von 0° und 760 mm Barometerstand,	18,82 ccm	19,67 ccm
darin Sauerstoff von 0° und 760 mm Barometerstand,	6,57 „	6,66 „
darin Stickstoff von 0° und 760 mm Barometerstand,	12,25 „	13,01 „
Die in dem Wasser gelöste Luft enthält:		
1) Proc. von Sauerstoff	34,91 Proc.	33,85 Proc.
2) Proc. von Stickstoff	65,09 „	66,15 „

Wie ersichtlich, fällt der nach Preusse und Tiemann gefundene Werth, soweit der Gehalt des Wassers an gelöstem Sauerstoff in Betracht kommt, nahezu mit der nach Bunsen berechneten Zahl zusammen. Dagegen ergeben sich bezüglich des Gehaltes des Wassers an Luft und Stickstoff, sowie bezüglich des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff geringe Abweichungen

---

[1]) Gasometrische Methoden. II. Auflage. S. 224.

zwischen den nach Bunsen berechneten und den thatsächlich gefundenen Zahlen. Selbst wenn dieselben ausschliesslich auf Rechnung von Fehlern der gasvolumetrischen Methode nach Preusse und Tiemann zu setzen wären, würden sie, weil nur unerheblich, nicht gegen die Anwendbarkeit dieses Verfahrens bei der Wasseranalyse sprechen. Es verdient indessen bemerkt zu werden, dass kleine Abweichungen von den nach Bunsen berechneten Werthen mehrfach beobachtet worden sind, und dass z. B. Regnault[1]) das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff in der gelösten Luft eines damit gesättigten Wassers wie 32 : 68 gefunden hat.

Mit Hülfe der Methoden von Schützenberger und Risler, sowie von Mohr wird nur der in Wasser gelöste Sauerstoff ermittelt.

Wir stellen im Folgenden mit dem nach Bunsen berechneten und dem nach Preusse und Tiemann gefundenen Werth die einzeln bereits angeführten Werthe zusammen, welche die Verfahren von Schützenberger und Risler, sowie von Mohr bei Anwendung auf ein bei 12° und 760,5 mm B. mit Luft gesättigtes Wasser geliefert haben.

1 Liter Wasser löst bei 12° und 760 mm B. aus Luft	berechnet nach Bunsen	und enthält untersucht		
		nach Preusse und Tiemann	nach Schützenberger und Risler	nach Mohr
Sauerstoff	6,57 ccm	6,66 ccm	6,85 ccm	5,26 ccm

Preusse und der eine von uns haben ferner nach den drei beschriebenen Methoden den Sauerstoffgehalt einer grösseren Anzahl von in der Natur vorkommenden Wässern untersucht; wir theilen umstehend einige der dabei erhaltenen Resultate mit:

[1]) Regnault, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Bödeker, S. 179.

In 1 Liter Wasser wurden gefunden Cubikcentimeter Sauerstoff von 0⁰ und 760 mm B.	Nach Preusse und Tiemann	Nach Schützenberger und Risler	Nach Mohr
Wasser Nr. XLIII.	3,44	4,00	2,80
„ „ XLIV.	3,76	3,68	—
„ „ XLV.	6,32	6,20	5,10
„ „ XLVI.	2,56	2,70	1,12
„ „ XLVII.	3,25	3,80	2,35
„ „ XLVIII.	5,81	6,25	4,92

Aus den obigen Zahlen erhellt, dass die nach Mohr ermittelten Werthe stets um etwas mehr als 1 ccm pro Liter Wasser hinter den Resultaten der beiden anderen Methoden zurückbleiben, wie das nach der immerhin etwas träge erfolgenden Absorption gelösten Sauerstoffs durch gefälltes Eisenoxydulhydrat nicht anders erwartet werden durfte. Das Mohr'sche Verfahren hat indessen den Vorzug, dass es sich leicht und mit nur geringen Hülfsmitteln ausführen lässt. Es ist gleichwohl selbst bei vergleichenden Wasseruntersuchungen nur dann zu empfehlen, wenn dabei im Sinne der früher abgedruckten Erläuterungen der Zutritt additionellen Sauerstoffs nach Möglichkeit ausgeschlossen wird.

Dass das Mohr'sche Verfahren, wenn das nicht der Fall ist, so z. B. bei der Ausführung durch Anfänger, immer zu hohe und ganz werthlose Resultate liefert, braucht kaum besonders bemerkt zu werden.

Die Resultate des gasvolumetrischen Verfahrens, sowie der Methode von Schützenberger und Risler stimmen besser mit einander überein; beide Methoden erfordern jedoch einen etwas complicirten Apparat und einige Uebung, wenn die dadurch ermittelten Werthe zuverlässige sein sollen. Im Allgemeinen liefert das gasvolumetrische Verfahren unzweifelhaft die absolut richtigsten Resultate, und nur in vereinzelten Fällen wird man Gefahr laufen, dass bei dem zum Austreiben der Luft aus dem Wasser erforderlichen längeren Erhitzen ein Theil des vorhandenen Sauerstoffs andere gleichzeitig anwesende Substanzen oxydirt und sich daher nicht als Gas entwickelt. Das Verfahren von Schützenberger und Risler vermeidet diesen Uebelstand, hat aber den Nachtheil, dass dabei die Endreaction nicht immer leicht zu erkennen ist. Auf der anderen Seite ist jedoch zu berücksichtigen, dass die dazu

erforderlichen Reagentien ohne Mühe zu beschaffen sind und dass der Apparat unschwer von Neuem beschickt werden kann, wenn eine undeutliche Endreaction die Wiederholung eines Versuches wünschenswerth erscheinen lässt. Da ferner bei einmal hergerichtetem Apparat die Ausführung einer Bestimmung nach Schützenberger und Risler sich sehr einfach gestaltet und das Endresultat sich aus den beobachteten Werthen dabei leichter und schneller als bei dem gasvolumetrischen Verfahren berechnen lässt, so dürfte diese Methode doch am meisten zu empfehlen sein, wenn man nach einander und in kurzer Zeit eine grössere Anzahl von Sauerstoffbestimmungen in Wasser auszuführen hat, zumal es bei den Resultaten derartiger Bestimmungen immer mehr auf relative als auf absolute Richtigkeit ankommen wird.

Das Verfahren von Schützenberger und Risler hat unseres Erachtens bei der Wasseranalyse die verdiente Beachtung noch nicht gefunden. Von einzelnen Chemikern ist diese Methode allerdings stets anerkannt worden, und erst neuerdings haben Katharine J. Williams und W. Ramsay[1]) mit Hülfe derselben sehr befriedigende Resultate erhalten, welche mit den nach Bunsen ermittelten Werthen gut übereinstimmen.

Noch unterlassen wir nicht, besonders zu betonen, dass aus den Ergebnissen der Sauerstoffbestimmung Schlussfolgerungen irgend welcher Art nur dann gezogen werden können, wenn bei der Entnahme der Wasserproben die S. 30 bis 35 erörterten Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet worden sind.

Für die Zwecke der gasvolumetrischen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs kann man das zu schöpfende Wasser alsbald in den zum Auskochen dienenden, S. 279 beschriebenen Kolben *A* füllen. Man versieht denselben zweckmässig mit dem bereits S. 34 erwähnten Verschluss, d. h. mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein luftdicht verschiebbares, unten zugeschmolzenes Ableitungsrohr steckt. Dasselbe hat wenige Millimeter über seinem unteren, in den Kolben etwas hineinragenden Ende eine seitliche Oeffnung. Je nachdem man nun diese Oeffnung in die Kautschukdurchbohrung oder in den Kolben schiebt, gelingt es, das entnommene Wasser vollständig von der Luft abzuschliessen oder die Communication desselben mit irgend einem Apparat, z. B. dem früher beschriebenen Gassammler *C*, herzustellen. O. Jacobsen[2]) hat sich dieser Vorrichtung bei der

[1]) Journ. Chem. Soc. Transactions 1886, p. 751.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXVII, 12 und 13.

Untersuchung der im Meerwasser enthaltenen Luft mit Vortheil bedient.

Nach den von Bunsen ermittelten Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser vermag 1 Liter Wasser unter einem Druck von 760 mm aus einer von Ammoniak und Kohlensäure vollständig befreiten Luft bei den nachstehend verzeichneten Temperaturen die folgenden auf 0° und 760 mm B. reducirten Cubikcentimeter Sauerstoff aufzunehmen.

0°	= 8,63 ccm
1°	= 8,34 „
2°	= 8,19 „
3°	= 7,98 „
4°	= 7,80 „
5°	= 7,60 „
6°	= 7,43 „
7°	= 7,26 „
8°	= 7,10 „
9°	= 6,95 „
10°	= 6,81 „
11°	= 6,69 ccm
12°	= 6,57 „
13°	= 6,46 „
14°	= 6,36 „
15°	= 6,26 „
16°	= 6,18 „
17°	= 6,11 „
18°	= 6,05 „
19°	= 5,99 „
20°	= 5,95 „

Die obigen Werthe ändern sich unerheblich, wenn man gewöhnliche atmosphärische Luft, welche bekanntlich geringe Mengen von Kohlensäure und Ammoniak enthält, mit Wasser in Berührung bringt.

Die von Wasser aus der Luft aufgenommene Sauerstoffmenge ist abhängig von der Temperatur, welche bei den soeben mitgetheilten Zahlen bereits berücksichtigt ist, und von dem Partiardruck des Sauerstoffs, welcher im geraden Verhältniss zu den in der Luft enthaltenen Volumprocenten von Sauerstoff steht.

Die procentische Zusammensetzung der Luft ist nur sehr wenig veränderlich und der Partiardruck des darin vorhandenen Sauerstoffs daher ebenfalls nur sehr geringen Schwankungen unterworfen. Die obigen Zahlen bezeichnen daher im Allgemeinen die Grenze, bis zu welcher die an der Oberfläche der Erde befindlichen Wässer sich mit Sauerstoff zu sättigen vermögen.

Der Partiardruck des Sauerstoffs wird sich stellenweise und vorübergehend erheblich ändern, wenn in einem mehr oder weniger abgeschlossenen Raume grössere Mengen anderer Gase sich der Luft beimischen oder wenn derselben rasch viel Sauerstoff entzogen wird. Der erstere Fall trifft zu, wenn z. B. in die in einem Brunnenrohr befindliche Luft bedeutende Quantitäten von Kohlensäure diffundiren; der letztere tritt ein, wenn durch Fäulnisspro-

cesse etc. viel Sauerstoff aus der Luft verbraucht wird. In diesen Fällen wird mit dem Gehalt der Luft an Sauerstoff der Partiardruck desselben abnehmen und die von dem Wasser absorbirte Sauerstoffmenge demgemäss geringer werden.

Die Menge des in Wasser gelösten Sauerstoffs kann dagegen die obigen Werthe ein wenig übertreffen, wenn der atmosphärische Druck mehr als 760 mm beträgt. Welche Steigerung der Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer erfahren kann, wenn durch Belichtung einer darin vorhandenen Vegetation kleine Mengen von Sauerstoff entwickelt werden, ist unseres Wissens bis jetzt nicht durch Versuche festgestellt. Natürliche Wässer können sich jedoch in der Tiefe unter Druck mit Luft sättigen und, an die Oberfläche gelangt, noch einige Zeit eine etwas grössere Menge Sauerstoff zurückhalten, als den mitgetheilten Zahlen entspricht.

Der Gedanke liegt nahe, bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler die Indigolösung und mit deren Hülfe auch die Natriumhyposulfitlösung auf ein abgemessenes Volum von bei bestimmter Temperatur mit Luft gesättigtem Wasser zu stellen.

Da jedoch die Absorptionscoëfficienten von Luft für Wasser immerhin von mehreren, wenn auch wenig wechselnden Factoren abhängig sind und mehrere Autoren geringe Abweichungen von den von Bunsen festgestellten Werthen beobachtet haben, halten wir diesen Weg für nicht angezeigt. Ausserdem bietet die genaue Titrirung der Natriumhyposulfitlösung mit der ammoniakalischen Kupferoxydlösung unter den früher erörterten Bedingungen nicht die geringste Schwierigkeit dar[1]).

---

[1]) Anmerkung. In der mehrfach citirten Abhandlung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII, 1768) haben Preusse und ich, die Herren J. König und L. Mutschler, welche (Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 2017) das Verfahren von Schützenberger und Risler für unbrauchbar erklärt hatten, darauf aufmerksam gemacht, dass die von ihnen gerügten Mängel und Uebelstände den Autoren dieser Methode sehr wohl bekannt sind und aufgehoben oder vermieden werden, wenn man die in dem betreffenden Aufsatze von Neuem erörterten Vorsichtsmaassregeln genau beobachtet. C. Preusse und ich haben gleichzeitig darauf hingewiesen, dass die von König und Mutschler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. X, 2019) in einem bei 17° mit Luft gesättigten Wasser gefundene Sauerstoffmenge unter keinen Umständen der Wirklichkeit entsprechen könne, da sie, weil viel zu hoch, in gar keinem Verhältniss zu dem von Bunsen ermittelten Sättigungsvermögen des Wassers für Sauerstoff aus Luft steht.

Darauf hat J. König in zwei Publicationen geantwortet (J. König, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 154 und J. König und C. Krauch, Zeitschrift für analytische Chemie XIX, 259), in welchen das Verfahren von Schützenberger und Risler in der von Preusse und mir be-

XXV. Bestimmung der Färbung des Wassers.

Bei vergleichenden Wasseruntersuchungen ist es zuweilen erwünscht, einen Maassstab für die Intensität der Färbungen verschiedener Wässer zu haben.

Die Färbungen der meisten verunreinigten Wässer sind fast immer gelb bis braungelb und haben viel Aehnlichkeit mit denen verdünnter Caramellösungen.

Man kann daher bei der Bestimmung der Färbung eines Wassers eine Caramellösung von bestimmtem Gehalt als Vergleichsflüssigkeit benutzen.

---

schriebenen Form als geeignet für die Sauerstoffbestimmung bei der vergleichenden Untersuchung einer grösseren Anzahl von Wässern erklärt, gleichzeitig aber mitgetheilt wird, dass abweichend von den von Preusse und mir gemachten Angaben das gasvolumetrische Verfahren und die Methode von Mohr weit höhere Werthe liefern.

Der Grund der Verschiedenheiten zwischen den von J. König und C. Krauch einerseits und C. Preusse und mir andererseits gemachten Beobachtungen ist der denkbar einfachste, er besteht nämlich darin, dass J. König und C. Krauch nur bei dem Verfahren von Schützenberger und Risler annähernd die von C. Preusse und mir vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, bei dem gasvolumetrischen Verfahren und der Methode von Mohr aber keineswegs Bedingungen innegehalten haben, welche das Eindringen von Sauerstoff aus der Luft in das auf gelösten Sauerstoff zu prüfende Wasser genügend ausschliessen. Es ist selbstverständlich, dass unter diesen Umständen die zuletzt erwähnten beiden Methoden aufhören, eine quantitative Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs zu gestatten, und dass von einer Vergleichbarkeit der von J. König und C. Krauch erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen der von C. Preusse und mir ausgeführten Versuche überhaupt nicht mehr die Rede sein kann.

Diese Verhältnisse liegen für jeden Chemiker, welcher die Publicationen von J. König und C. Krauch, sowie von C. Preusse und mir mit einigem Nachdenken liest, so klar, dass C. Preusse und ich davon Abstand genommen haben, darauf in einer besonderen Veröffentlichung aufmerksam zu machen. Die bei der Wiederherausgabe des vorliegenden Werkes sich darbietende Gelegenheit benutze ich indessen, um kurz auf den soeben erläuterten Sachverhalt hinzuweisen. Gleichzeitig will ich jedoch nicht unerwähnt lassen, dass der von C. Preusse und mir für das Verfahren von Schützenberger und Risler beschriebene Apparat von J. König und C. Krauch durch Einschaltung eines Hebers wesentlich verbessert worden ist, und dass auch der von J. König und C. Krauch gemachte Vorschlag, den Apparat behufs rascherer Verdrängung der darin vorhandenen Luft zunächst mit ausgekochtem Wasser zu füllen, sich bei späteren Versuchen bewährt hat. Beiden Verbesserungsvorschlägen der genannten Autoren ist bei der Beschreibung der Methode von Schützenberger und Risler in diesem Werke Rechnung getragen worden.

Ferd. Tiemann.

Man stellt zu diesem Zwecke zunächst eine verdünnte Caramellösung dar, welche im Liter die 1 g und im Cubikcentimeter die 1 mg Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthält. Bei Ausführung der Prüfung bringt man 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in eine enge Röhre von farblosem Glase, in welcher diese Flüssigkeitsmenge eine circa 40 cm hohe Schicht einnimmt. Man beobachtet die Färbung, indem man von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht und stellt mit Hülfe der obigen Caramellösung denselben Farbenton in 250 ccm destillirtem Wasser her, welche eine andere gleich enge Röhre bis zu gleicher Höhe anfüllen.

Es lassen sich unter diesen Bedingungen noch Farbenunterschiede wahrnehmen, welche von 1 bis 2 ccm der Caramellösung herrühren.

Beispiele.

1) 250 ccm Wasser Nr. I. zeigten dieselbe Färbung wie 250 ccm destillirtes Wasser, welche man mit 14 ccm der obigen Caramellösung versetzt hatte.

Die Färbung des Wassers entspricht also der, welche 5,6 Theile Zucker nach der Umwandlung in Caramel 100 000 Theilen Wasser ertheilen.

2) 250 ccm Wasser Nr. XLIX. zeigten dieselbe Färbung wie 250 ccm destillirtes Wasser, welche man mit 10 ccm der obigen Caramellösung versetzt hatte.

Die Färbung des Wassers entspricht also der, welche 4 Theile Rohrzucker nach der Umwandlung in Caramel 100 000 Theilen Wasser ertheilen.

XXVI. Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Die in reinen und auch die in verunreinigten natürlichen Wässern befindlichen Mengen gelöster Substanzen sind in der Regel zu gering, um auf das specifische Gewicht dieser Wässer einen erheblichen Einfluss zu üben. Ein Gehalt des Wassers von 10 bis 99 Theilen fester Substanzen in 100 000 Theilen giebt sich bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes durch Erhöhung desselben erst in der vierten Decimale zu erkennen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ist daher bei der Wasseranalyse nur selten von Interesse.

Bei der soeben erläuterten Sachlage darf man bei der Wasseranalyse gewöhnlich auch von dem Abwägen des zu analysirenden Wasserquantums Abstand nehmen und sich mit dem genauen Abmessen desselben begnügen.

Soll aus irgend einem Grunde die Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Wassers doch erfolgen, so geschieht dies zweckmässig nach der von R. Fresenius [1]) gegebenen Vorschrift, welche wir daher nahezu wörtlich folgen lassen:

„Man bringt eine Flasche des zu prüfenden Wassers und eine Flasche destillirten Wassers auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. Alsdann füllt man ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 g Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem zu prüfenden Wasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewichte des destillirten Wassers in das Gewicht des zu prüfenden Wassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. Hat man ein 100 ccm-Fläschchen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Pyknometer (Fig. 24), zur Verfügung, so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig darauf, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden, sowie darauf, dass man die Flaschen beim Abtrocknen nicht mit der Hand erwärmt. Am meisten Sicherheit gegen Ungleichheit der Temperatur bieten Pyknometer mit eingeschliffenen Thermometern.

Fig. 24.



Bei gasreichen Mineralwässern ist diese Methode nicht anwendbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile der gelösten Gase befreit. Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes solcher Wässer bedient man sich zweckmässig der in der nebenstehenden Skizze dargestellten Flasche von 200 bis 300 ccm Inhalt (Fig. 25). Ihr Hals geht, wie die Figur zeigt, in eine möglichst gleich weite,

---

[1]) Fresenius, Quantitative chemische Analyse. VI. Auflage. II, 202 und 204.

etwa 50 mm lange cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 mm hat und an welcher sich eine eingeätzte Millimeterscala befindet. Die Oeffnung der Flasche muss rund sein, damit sie mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden kann.

Fig. 25.



Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen, unter den Wasserspiegel, während man behufs Erleichterung des Austrittes der Luft eine enge Glasröhre einschiebt. Die Füllung der Flasche erfolgt alsdann ohne jede Schwierigkeit. Die enge Glasröhre, welche man während der Füllung mehr und mehr heben muss, zieht man schliesslich ganz heraus.

Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es empfiehlt sich, drei bis vier solcher Flaschen zu füllen und jede mit einem Futteral von Pappe zu umgeben. In Ermangelung solcher Flaschen füllt man in gleicher Weise mehrere enghalsige Medicinflaschen, die mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

Behufs Ermittelung des specifischen Gewichtes stellt man die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, in welches, an dem Stopfen der Flasche befestigt, ein Thermometer taucht. Nach zwölf Stunden kann man sicher sein, dass der Inhalt beider Flaschen dieselbe Temperatur angenommen hat.

Man liest alsdann den Stand des Thermometers und den des zu prüfenden Wassers an der Scala, eventuell unter Zuhülfenahme eines horizontal gerichteten, vertical verschiebbaren, in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohres ab, wägt die Flasche sammt Kautschukstopfen auf einer möglichst empfindlichen Wage, nimmt den Stopfen ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis wenig über den Stand, den das geprüfte Wasser inne hatte, trocknet die Flasche sorgfältig ab, lässt sie wieder längere Zeit neben der Flasche stehen, in welcher das Thermometer sich befindet, und entfernt

aus dem Halse der Flasche das destillirte Wasser durch Aufsaugen so weit, dass die Flasche davon genau bis zu demselben Theilstrich der Scala angefüllt wird, bis zu welchem das geprüfte Wasser reichte. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben ist, setzt man den Kautschukstopfen auf und wägt. Zieht man das Gewicht der mit dem Stopfen versehenen leeren und trockenen Flasche von den beiden, auf die soeben erläuterte Weise erhaltenen Gewichten ab, so ergeben sich die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des zu prüfenden gasreichen Wassers erforderlichen Factoren."

Wenn man an Stelle der soeben beschriebenen, im ausgezogenen Theile des Halses calibrirten Flaschen enghalsige Medicinflaschen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wassers anwenden will, so versieht man den Hals der Medicinflaschen mit mehreren schmalen Papierstreifen, zwischen denen nur sehr enge Zwischenräume bleiben, füllt dieselben, bis der untere Meniscus der Flüssigkeit genau mit einem solchen engen Zwischenraume zusammenfällt und verfährt im Uebrigen nach der obigen Vorschrift.

XXVII. Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink.

Verbindungen dieser Metalle gelangen, wie bereits Seite 47 erläutert ist, von dem Material der Leitungsröhren aus in vereinzelten Fällen in kleinen Mengen in Leitungswässer.

Wir wollen daher anhangsweise auch erläutern, wie man in solchen Fällen bei der quantitativen Bestimmung der genannten Metalle verfährt.

Entsprechend der vorwiegenden Verwendung von Blei und Zink zu der Herstellung von Leitungsröhren kommen bei Leitungswässern zumal Verunreinigungen mit Verbindungen dieser beiden Metalle in Frage.

Was die quantitativen Verhältnisse, um welche es sich bei derartigen Verunreinigungen handelt, anlangt, so bemerken wir Folgendes:

In 100 000 Theilen Wasser sind bis 2 Theile Blei gefunden worden, indessen verdienen schon 0,1, ja 0,03 Theile Blei in 100 000 Theilen Wasser der toxischen Eigenschaften dieses Metalles wegen ernstliche Beachtung.

In etwas grösserer Menge ist Zink in Leitungswässern gefunden; 0,3 bis 10 Theile Zink sind mehrfach in 100 000 Theilen Wasser beobachtet worden.

Kupferverbindungen können in solche Wässer übergehen, welche abwechselnd mit Luft auf die Wandungen kupferner Röhren, Apparate oder Gefässe einwirken und welche etwas erheblichere Mengen von Mineralsalzen gelöst enthalten. Aus den bekannten Löslichkeitsverhältnissen der dabei in Frage kommenden Kupferverbindungen lässt sich mit Bestimmtheit folgern, dass auch von dem Kupfer nur Spuren in das Wasser übergehen werden und selbstverständlich nur dann, wenn die oben erwähnten Bedingungen zutreffen. Praktische Erfahrungen darüber sind unseres Wissens in der Fachliteratur nicht verzeichnet.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass es sich bei der Wasseranalyse immer nur um die Bestimmung minimaler Mengen von Blei, Kupfer oder Zink handeln kann.

Man muss daher von einem grösseren Wasserquantum, 1 bis 5 Litern, ausgehen, wenn man auf gewichtsanalytischem Wege zuverlässige Resultate erhalten will.

Zunächst hat man die grössere Wassermenge einzudampfen, bevor man weiter operiren kann. Das Eindampfen muss in saurer Lösung geschehen, da Verunreinigungen mit Blei-, Kupfer- und Zinkverbindungen zum grossen Theil in den calciumcarbonathaltigen Niederschlag übergehen, welcher sich beim Kochen und Eindampfen der neutralen natürlichen Wässer gewöhnlich bildet.

Es wird kaum jemals vorkommen, dass ein mit einem der obigen drei Metalle verunreinigtes Wasser auch Verbindungen des zweiten oder gar gleichzeitig des dritten Metalles aufnimmt. Bei den folgenden Vorschriften zur quantitativen Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink ist daher die Anwesenheit immer nur eines dieser Metalle in dem zu prüfenden Wasser vorausgesetzt.

Wenn in irgend einem aussergewöhnlichen Falle mehrere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle durch die qualitative Analyse in einem Wasser nachgewiesen sind, so muss man sie von einander trennen, ehe man zu der quantitativen Bestimmung eines derselben schreiten kann.

Geeignete Vorschriften dazu finden sich in allen Handbüchern der analytischen Chemie.

Bestimmung des Bleies.

1 bis 5 Liter des bleihaltigen Wassers werden mit Salpetersäure schwach angesäuert und an einem staubfreien Orte unter Beobachtung der Seite 52 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Man beobachtet, dass die Flüssig-

keit während des Eindampfens immer eine schwach saure Reaction behält und dass dabei keinerlei Ausscheidung erfolgt. An Stelle von Salpetersäure kann man auch Salzsäure zum Ansäuern verwenden, da die minimalen Mengen von Blei, um welche es sich bei der Wasseranalyse handelt, unter den oben angegebenen Bedingungen gelöst bleiben, selbst wenn sie in Form des schwerlöslichen Bleichlorids zugegen sind.

Wenn die concentrirte Flüssigkeit stark sauer reagirt, stumpft man den grösseren Theil der vorhandenen freien Mineralsäure mit Natriumcarbonat ab und fügt alsdann eine hinlängliche Menge von Natriumacetatlösung hinzu, um an Stelle der freien Mineralsäure freie Essigsäure zu setzen. Es geschieht das, weil kleine Mengen von Blei durch Schwefelwasserstoff leichter und vollständiger aus schwach essigsaurer als aus mineralsaurer Lösung gefällt werden.

Das in der Flüssigkeit gelöste Blei wird danach durch gut gewaschenes Schwefelwasserstoffgas gefällt. Gelindes Erwärmen befördert die Abscheidung des gebildeten Schwefelbleies.

Das auf einem Filter gesammelte, mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser sorgfältig ausgewaschene Schwefelblei wird getrocknet. Der vom Filter möglichst losgelöste Niederschlag wird ebenso wie die Asche des Filters in einen Rose'schen Tiegel gebracht.

Es ist das ein gewöhnlicher Porzellantiegel, auf welchem sich ein durchbohrter Deckel aus Porzellan befindet. In die runde Oeffnung des Deckels passt ein Gaszuleitungsrohr aus Porzellan oder Thon, welches etwa 15 bis 16 mm in den Tiegel hineinragt.

Nach Zusatz von etwas reinem, d. i. beim Erhitzen vollständig flüchtigem Schwefelpulver wird das Schwefelblei in diesem Apparat in einem Strom trocknen Wasserstoffgases zur starken Rothgluth erhitzt; seine Zusammensetzung entspricht alsdann genau der Formel Pb S.

Multiplicirt man die durch Wägen festgestellten Milligramme Schwefelblei mit 0,866, so ergiebt sich die demselben entsprechende Menge Blei.

Wenn die Menge des auf die angegebene Weise aus dem Wasser erhaltenen Schwefelbleies zu gering ist, um mit Sicherheit durch Wägen bestimmt zu werden, empfiehlt es sich, das Blei auf colorimetrischem Wege zu bestimmen. Man spült zu dem Ende den auf dem Filter befindlichen Niederschlag von Schwefelblei mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure in ein Schälchen, bringt daselbst das Blei durch Erwärmen in Auflösung, verjagt aus der Lösung durch vorsichtiges Verdampfen die überschüssige Säure,

nimmt den Rückstand in Wasser auf und bringt die Lösung in einen engen Cylinder, welchen man ausserdem mit Wasser, sowie bestimmten Mengen von Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser beschickt. Die Natronlauge muss rein sein und darf namentlich auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser keinerlei Färbung annehmen.

In mehrere andere, genau gleich weite Glascylinder bringt man verschiedene Mengen einer Bleilösung von bestimmtem Gehalt und füllt dieselben mit destillirtem Wasser bis zu gleicher Höhe wie den ersten Cylinder auf, indem man dieselben Volume von reiner Natronlauge und Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt.

Blei wird durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung weit schärfer als in saurer Lösung angezeigt[1]).

In stark verdünnten alkalischen Bleilösungen ruft Schwefelwasserstoff nur eine gelbe bis braune Färbung und nicht alsbald eine Fällung hervor. Bei der colorimetrischen Prüfung muss man natürlich mit derartig verdünnten Bleilösungen arbeiten und concentrirtere Bleilösungen entsprechend verdünnen.

Man schliesst aus der gleichen Färbung, welche gleiche Volume verschiedener Bleilösungen in gleich hohen Schichten zeigen, auf den nämlichen Bleigehalt.

Ein Zehnmilliontheil Blei (0,01 mg in 100 ccm) giebt sich in dem alkalisch gemachten Wasser in 16 bis 18 cm hohen Schichten durch eine auf Zusatz von Schwefelwasserstoff nach kurzer Zeit eintretende Färbung noch deutlich zu erkennen. Als Bleilösung von bestimmtem Gehalt benutzt man daher eine Auflösung von 0,16 g Bleinitrat in 1 Liter destillirten Wassers; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,1 mg Blei.

Die Ergebnisse der colorimetrischen Bestimmung des Bleies können selbstverständlich nur dann Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wenn dabei mit grösster Sorgfalt alle anderen durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung fällbaren Metalle ausgeschlossen werden. Man darf daher unter keinen Umständen eisenhaltiges Filtrirpapier bei der obigen Bestimmung in Anwendung bringen.

Weil viele Wässer wenigstens Spuren von Eisen enthalten, hat man bei der Wasseranalyse in der Regel das Blei zunächst als Schwefelblei abzuscheiden, bevor man zu der soeben erläuterten colorimetrischen Probe schreiten kann.

---

[1]) Siehe auch Victor Lehmann, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie (1882), VI, 3.

Es ist indessen selbstverständlich, dass man das Blei auf obigem Wege direct in solchen Wässern bestimmen darf, welche sich bei der qualitativen Analyse als völlig frei von Eisen und allen anderen in saurer und alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen erwiesen haben.

Bestimmung des Kupfers.

1 bis 5 Liter des kupferhaltigen Wassers werden mit Salzsäure schwach angesäuert und an einem staubfreien Orte unter Beobachtung der auf Seite 52 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Man achtet darauf, dass die concentrirte Flüssigkeit nicht allzu sauer reagire und stumpft eventuell einen Theil der vorhandenen freien Säure mit Natriumcarbonat ab. Das Kupfer wird alsdann aus der erwärmten Lösung durch Sättigen derselben mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man sammelt den gut abgesetzten Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem destillirtem Wasser aus, trocknet Niederschlag und Filter, bringt den ersteren in einen Rose'schen Tiegel, verascht das letztere, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, fügt etwas reines Schwefelpulver hinzu und glüht das Gemenge, wie oben bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Bleies als Schwefelblei angegeben, einige Zeit im Wasserstoffstrome. Der so behandelte Niederschlag besteht aus Kupfersulfür, Cu_2S. Wenn man die durch Wägen ermittelten Milligramme Kupfersulfür mit 0,789 multiplicirt, so ergeben sich die denselben entsprechenden Milligramme Kupfer.

Das Kupfer kann in einer Anflösung des gefällten Schwefelkupfers in Salpetersäure, welche man durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreit hat, auch colorimetrisch mit Hülfe von Ferrocyankalium bestimmt werden, welches in sehr verdünnten Kupferlösungen eine rothe Färbung und nicht wie in concentrirteren Kupferlösungen einen alsbald zusammengehenden braunrothen Niederschlag erzeugt.

Die zu prüfende Kupferlösung muss dem entsprechend verdünnt werden. Man verfährt im Uebrigen nach den in diesem Werke wiederholt erläuterten Principien der Colorimetrie.

Es versteht sich von selbst, dass man diesen Weg nur bei der Bestimmung minimaler Mengen von Kupfer mit Vortheil einschlagen wird.

Wir bemerken, dass bereits 1 Milliontheil Kupfer (0,1 mg in 100 ccm) in dem Wasser durch Ferrocyankalium deutlich angezeigt

wird. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten von bekanntem Gehalt an Kupfer bedient man sich bei den colorimetrischen Proben zweckmässig einer Auflösung von 1,971 g Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5 H_2O$) im Liter; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,5 mg Kupfer.

Das Kupfer kann man natürlich auf colorimetrischem Wege auch direct in dem mit Salzsäure schwach angesäuerten Wasser bestimmen, wenn das letztere andere Metalle, wie z. B. Eisen, nicht enthält, welche durch Ferrocyankalium ebenfalls gefällt werden.

Bestimmung des Zinks.

1 bis 5 Liter des zinkhaltigen Wassers werden schwach mit Salzsäure angesäuert und unter Beobachtung der Seite 52 angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf 100 bis 150 ccm eingedampft. Wenn die concentrirte Flüssigkeit sehr sauer ist, stumpft man einen Theil der vorhandenen Mineralsäure mit Natriumcarbonat ab und fügt überschüssiges Natriumacetat hinzu, um an Stelle der freien Salzsäure freie Essigsäure zu setzen. Die Lösung, welche noch deutlich sauer reagiren, bezw. noch mit etwas Essigsäure angesäuert werden muss, sättigt man mit Schwefelwasserstoff, wodurch das Zink als weisses Schwefelzink gefällt wird. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst die darüber stehende klare Lösung durch ein Filter, bringt schliesslich auch den Niederschlag auf das Filter und wäscht mit destillirtem Wasser aus, welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser und eine kleine Menge Essigsäure hinzugesetzt hat.

Der Niederschlag wird getrocknet und in einen Rose'schen Tiegel gebracht. Man verascht das Filter und vereinigt die Asche mit dem Niederschlage. Man fügt sodann reines Schwefelpulver hinzu und glüht das Gemisch einige Zeit im Wasserstoffstrome.

Der so behandelte Niederschlag besteht aus reinem Schwefelzink, ZnS. Multiplicirt man die durch Wägen ermittelten Milligramme Schwefelzink mit 0,67, so ergeben sich die entsprechenden Milligramme Zink.

Wenn es sich um sehr geringe Mengen von Zink handelt, empfiehlt es sich, dasselbe colorimetrisch mit Hülfe von Ferrocyankalium in der Auflösung des Schwefelzinkniederschlages in Salzsäure zu bestimmen, nachdem man daraus die überschüssige Säure durch Verdampfen verjagt und den Rückstand in einer geeigneten Menge Wasser aufgenommen hat. Ferrocyankalium ruft in stark verdünnten Zinksalzlösungen eine weisse Trübung hervor. Ver-

schiedene Grade dieser Trübung lassen sich in mehreren Flüssigkeiten nur dann gut von einander unterscheiden, wenn man es mit nicht zu kleinen Flüssigkeitsvolumen zu thun hat. Man pflegt daher zu der obigen Zinkprobe, welche übrigens nach den in diesem Werke wiederholt erläuterten Principien der Colorimetrie ausgeführt wird, mindestens 200 ccm Flüssigkeit anzuwenden.

Unter den soeben erläuterten Bedingungen geben drei Milliontheile Zink (0,3 mg in 100 ccm) sich noch durch eine deutliche Trübung zu erkennen. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten von bestimmtem Gehalt an Zink bedient man sich bei den colorimetrischen Proben zweckmässig einer Auflösung von 4,415 g Zinksulfat ($Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$) in 1 Liter Wasser; jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 1 mg Zink.

Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass man die colorimetrische Zinkprobe auch direct mit dem zinkhaltigen, mit etwas verdünnter Essigsäure oder Salzsäure versetzten Wasser anstellen kann, vorausgesetzt, dass darin Verbindungen anderer Metalle nicht gelöst sind, welche mit Ferrocyankalium Niederschläge geben [1]).

---

[1]) Bezüglich der colorimetrischen Zinkbestimmung siehe auch: A. J. C. Snyder's Berichte der deutsch. chem. Ges. XI (1878), 939.

V.

Die Reagentien und titrirten Lösungen, ihre Bereitung und erforderlichen Eigenschaften.

1. Allgemeine Reagentien.

Alkohol.

Man wendet reinen, käuflichen, beim Verdampfen vollständig flüchtigen Alkohol von 0,83 bis 0,834 Volumgewicht, einem Gehalte von 91,2 bis 90 Volumprocenten oder 87,2 bis 85,6 Gewichtsprocenten entsprechend an, welcher neutral reagirt und sich mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischt.

Um die Herstellung und die Controle des Gehalts wasserhaltigen Alkohols verschiedener Concentrationsgrade zu erleichtern, lassen wir hierunter zwei darauf bezügliche Tabellen folgen.

Volumgewicht wasserhaltigen Alkohols und entsprechender Gehalt nach Volumprocenten.

(Nach den Annahmen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, basirt auf den von Mendelejeff berechneten Formeln.)

Volumgewichte bei 15,56°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Volumgewicht	= Volumprocente	Volumgewicht	= Volumprocente	Volumgewicht	= Volumprocente
0,93445	50	0,92439	55	0,91358	60
0,93250	51	0,92229	56	0,91134	61
0,93052	52	0,92015	57	0,90907	62
0,92850	53	0,91799	58	0,90678	63
0,92646	54	0,91580	59	0,90447	64

Volum-gewicht	= Volum-procente	Volum-gewicht	= Volum-procente	Volum-gewicht	= Volum-procente
0,90214	65	0,87211	77	0,83726	89
0,89978	66	0,86943	78	0,83400	90
0,89740	67	0,86670	79	0,83065	91
0,89499	68	0,86395	80	0,82721	92
0,89256	69	0,86116	81	0,82365	93
0,89010	70	0,85833	82	0,81997	94
0,88762	71	0,85547	83	0,81616	95
0,88511	72	0,85256	84	0,81217	96
0,88257	73	0,84961	85	0,80800	97
0,88000	74	0,84660	86	0,80359	98
0,87740	75	0,84355	87	0,79891	99
0,87477	76	0,84044	88	0,79391	100

Volumgewicht wasserhaltigen Alkohols und entsprechender Gehalt nach Gewichtsprocenten.

(Nach den Annahmen der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission, basirt auf den von Mendelejeff berechneten Formeln.)

Volumgewichte bei 15°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Volum-gewicht	= Volum-procente	Volum-gewicht	= Volum-procente	Volum-gewicht	= Volum-procente
0,91873	50	0,89380	61	0,86797	72
0,91651	51	0,89149	62	0,86557	73
0,91429	52	0,88917	63	0,86318	74
0,91205	53	0,88684	64	0,86077	75
0,90980	54	0,88450	65	0,85836	76
0,90754	55	0,88216	66	0,85593	77
0,90527	56	0,87981	67	0,85350	78
0,90299	57	0,87746	68	0,85106	79
0,90071	58	0,87509	69	0,84860	80
0,89841	59	0,87272	70	0,84614	81
0,89611	60	0,87035.	71	0,84366	82

Volumgewicht	= Volumprocente	Volumgewicht	= Volumprocente	Volumgewicht	= Volumprocente
0,84116	83	0,82577	89	0,80931	95
0,83865	84	0,82312	90	0,80642	96
0,83612	85	0,82043	91	0,80347	97
0,83357	86	0,81771	92	0,80048	98
0,83099	87	0,81495	93	0,79743	99
0,82840	88	0,81215	94	0,79432	100

Anmerkung. Die obigen Zahlen, sowie auch die anderen in diesem Capitel abgedruckten Tabellen, welche das Volumgewicht und den Gehalt von Reagentienlösungen verzeichnen, sind den vortrefflichen „Physikalisch-chemischen Tabellen“ von Landolt und Börnstein, Berlin (Julius Springer) 1883 entnommen.

Die darin enthaltenen Angaben beziehen sich meist auf Wasser von Zimmertemperatur. Um die Umrechnung der betreffenden Werthe auf Wasser im Zustande der grössten Dichte, d. i. von 4^0, zu ermöglichen, stellen wir hierunter die von F. Rossetti abgeleiteten Volumgewichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (Dichte bei $4^0 = 1$) zusammen:

	Vol.-Gew. des Wassers		Vol.-Gew. des Wassers
0^0	0,999871	13^0	0,999430
1^0	0,999928	14^0	0,999299
2^0	0,999969	15^0	0,999160
3^0	0,999991	16^0	0,999002
4^0	1,000000	17^0	0,998841
5^0	0,999990	18^0	0,998654
6^0	0,999970	19^0	0,998460
7^0	0,999933	20^0	0,998259
8^0	0,999886	21^0	0,998047
9^0	0,999824	22^0	0,997828
10^0	0,999747	23^0	0,997601
11^0	0,999655	24^0	0,997367
12^0	0,999549		

Aether.

Man wendet reinen, käuflichen Aether von 0,724 bis 0,728 Volumgewicht an, welcher beim Verdampfen sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigt.

Werden gleiche Volume Aether und Wasser kräftig geschüttelt, so darf das Volum des letzteren höchstens um den zehnten Theil zunehmen.

Ammoniak.

Man wendet reine, käufliche Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 Volumgewicht an; dieselbe enthält circa 10 Procent gasförmiges Ammoniak.

Die Ammoniakflüssigkeit muss farblos sein, darf beim Verdampfen in einem Platinschälchen nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, mit dem vierfachen Volum Kalkwasser versetzt, sich nicht trüben (Kohlensäure), mit Schwefelammonium- und Ammoniumoxalat keinerlei Fällung geben, und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryumchlorid-, noch durch Silbernitratlösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden.

Um den Experimentator in den Stand zu setzen, sich durch eine Aräometerprobe schnell über den Gehalt einer Ammoniakflüssigkeit zu orientiren, stellen wir hierunter die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Gewichtsprocente Ammoniak wässeriger Ammoniaklösungen zusammen. Wir beschränken uns dabei auf ganze Procente und diejenigen Concentrationsgrade, welche für den Analytiker von Interesse sind.

Volumgewicht bei 14°, bezogen auf Wasser von 14° = 1.

(Nach L. Carius.)

Volumgewicht	= Procente H_3N	Volumgewicht	= Procente H_3N	Volumgewicht	= Procente H_3N
0,9709	7	0,9414	15	0,9162	23
0,9670	8	0,9380	16	0,9133	24
0,9631	9	0,9347	17	0,9106	25
0,9593	10	0,9314	18	0,9078	26
0,9556	11	0,9283	19	0,9052	27
0,9520	12	0,9251	20	0,9026	28
0,9484	13	0,9221	21	0,9001	29
0,9449	14	0,9191	22	0,8976	30

Ammoniumcarbonatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Ammoniumcarbonat in 4 Theilen destillirten Wassers, welchen man 1 Theil Ammoniakflüssigkeit von 0,96 Volumgewicht hinzugesetzt hat.

Die Lösung des Ammoniumcarbonats muss sich vollständig verflüchtigen und darf, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, weder durch Baryumchlorid- noch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Ammoniumchloridlösung.

Man löst 1 Theil reinen, käuflichen, eisenfreien Salmiak (Ammoniumchlorid) in 8 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss neutral reagiren, und, auf Platinblech verdampft, einen Rückstand hinterlassen, welcher sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt.

Ammoniumoxalatlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines und neutrales Ammoniumoxalat (oxalsaures Ammoniak) in 24 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Ammoniumsulfid gefällt oder getrübt werden. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand muss sich beim Glühen auf Platinblech vollständig verflüchtigen.

Ammoniumsulfidlösung.

Man leitet durch 3 Theile Ammoniakflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und fügt alsdann 2 Theile derselben Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Die so dargestellte Ammoniumsulfidlösung ist anfangs farblos und scheidet, mit Säuren versetzt, keinen Schwefel ab; aber schon nach kurzer Zeit färbt sie sich unter der Einwirkung der Luft in Folge der Bildung von Ammoniumpolysulfiden gelb und giebt mit Säuren alsdann eine weisse Fällung von Schwefel.

Die Lösung muss den dem Ammoniumsulfid eigenthümlichen Geruch im hohen Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln und dabei entweder keinen oder einen rein

weissen Niederschlag von Schwefel geben. Sie darf, in einem Platingefässe verdampft und geglüht, keinen Rückstand hinterlassen und Calcium- oder Magnesiumsalzlösung auch beim Erwärmen nicht trüben oder fällen.

Baryumchloridlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines Baryumchlorid in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss vollständig neutral reagiren und darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Ammoniumsulfid gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die von dem Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand hinterlässt.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure.

Man wendet käufliche, reine Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spec. Gewicht an; dieselbe enthält 20 bis 25 Proc. gasförmige Salzsäure.

Die Salzsäure muss farblos sein und darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Färbt sie sich beim Abdampfen gelb, so enthält sie in der Regel Eisenchlorid. Sie darf Zinkjodidstärkelösung nicht bläuen (Chlor oder Eisenchlorid), Indigolösung nicht entfärben (Chlor) und eine durch Jodstärke schwach blaue Flüssigkeit nicht entfärben (schweflige Säure). Baryumchloridlösung darf in der stark mit destillirtem Wasser verdünnten Säure keinen Niederschlag hervorrufen (Schwefelsäure). Schwefelwasserstoff muss sie unverändert lassen und in ihrer mit Ammoniak übersättigten wässerigen Lösung darf Schwefelammonium keine Färbung oder Trübung hervorrufen.

Wenn man in einem Probirrohre 3 ccm Salzsäure mit 6 ccm Wasser und Jodlösung bis zur Gelbfärbung versetzt, einige Stückchen reinen Zinks hinzufügt, einen Baumwollpfropfen einschiebt, die Oeffnung des Rohres mit einem Blatte weissen Filtrirpapiers verschliesst und dieses in der Mitte mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung (1 : 2) befeuchtet, so darf weder sogleich noch nach einer halben Stunde die mit Silbernitrat benetzte Stelle sich gelb färben, noch die Färbung von der Peripherie aus in Braun bis Schwarz übergehen (Arsen).

Als verdünnte Salzsäure wendet man ein Gemenge von gleichen Raumtheilen der obigen Säure und destillirten Wassers an.

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente Chlorwasserstoff von häufiger gebrauchten Salzsäurelösungen verzeichnet.

Volumgewichte bei 15⁰.

(Nach J. Kolb.)

Volum-gewicht	=Procente HCl	Volum-gewicht	=Procente HCl	Volum-gewicht	=Procente HCl
1,052	10,4	1,108	21,5	1,161	32,0
1,060	12,0	1,116	23,1	1,166	33,0
1,067	13,4	1,125	24,8	1,171	33,9
1,075	15,0	1,134	26,6	1,175	34,7
1,083	16,5	1,143	28,4	1,180	35,7
1,091	18,1	1,152	30,2	1,185	36,8
1,100	19,9	1,157	31,2		

Kaliumchlorat.

Man wendet käufliches, krystallisirtes, reines Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) an.

Die wässerige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch Silbernitrat verändert werden. Im bedeckten Tiegel geglüht, muss das Salz einen weissen, in Wasser löslichen Rückstand hinterlassen, der nicht alkalisch reagirt.

Natriumacetatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches, krystallwasserhaltiges Natriumacetat (essigsaures Natrium) in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch Baryumchlorid, noch durch Ammoniumoxalat, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitrat verändert werden.

Natriumcarbonatlösung (Sodalösung).

Man löst 2,7 Theile reine, krystallisirte Soda in 5 Theilen destillirten Wassers auf.

Die Lösung darf, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, weder von Baryumchlorid-, noch von Silbernitratlösung getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Kaliumsulfocyanid roth oder beim Erwärmen mit Molybdänsäurelösung gelb färben oder einen ebenso gefärbten Niederschlag liefern, und soll, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in destillirtem Wasser keinen Rückstand (Kieselsäure) hinterlassen. Die zur qualitativen oder quantitativen Prüfung auf Ammoniak dienende Sodalösung darf ferner, mit etwa dem zwanzigfachen Volum ammoniakfreien destillirten Wassers verdünnt, mit Nessler'schem Reagens nicht die geringste Färbung geben. Eine Lösung, welche dieser Anforderung nicht entspricht, lässt sich dadurch leicht von vorhandenen Spuren von Ammoniak befreien, dass man daraus etwa den fünften Theil des Lösungswassers abdestillirt und sie nachher mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser wieder auffüllt.

Mit Cyankalium andauernd in einer Glasröhre im Kohlensäurestrome geschmolzen, darf das Salz keine Spur eines dunklen Anfluges (Arsen) geben.

Natriumhydratlösung (Aetznatronlösung).

1) Man wendet reine, käufliche Natronlauge von 1,13 bis 1,15 Volumgewicht und einem Gehalt von 11,5 bis 13 Procenten Natriumhydrat an. Dieselbe sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure und werde durch Ammoniumsulfidlösung nicht geschwärzt.

2) Zum Nachweis der Thonerde, wie zu den quantitativen Bestimmungen des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong und der Oxydirbarkeit des Wassers nach Schulze, wendet man nicht diese, sondern eine Natriumhydratlösung an, welche durch Auflösen von 1 Theil reinen käuflichen Natriumhydrats (aus Natrium) in 2 Theilen Wasser erhalten worden ist.

Die Lösung des vollständig reinen Natriumhydrats muss, in einer Silberschale zur Trockne verdampft, einen in destillirtem Wasser klar löslichen Rückstand liefern. Die mit etwa dem zwanzigfachen Volum reinen destillirten Wassers verdünnte Lösung darf durch Nessler's Reagens nicht gefärbt oder gefällt werden (Ammoniak) und Chamäleonlösung auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nicht entfärben (Organische Substanzen). Sie darf ferner, mit Salzsäure angesäuert und danach mit Ammoniak übersättigt, auch nach längerer Zeit keine Trübung geben (Thonerde) und muss, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Molybdänsäurelösung erwärmt, farblos und klar bleiben (Phosphorsäure).

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente Natriumhydrat von verschieden concentrirten Natronlaugen verzeichnet.

Volumgewichte bei 15°.

(Nach Th. Gerlach.)

Volum-gewicht	= Procente NaHO	Volum-gewicht	= Procente NaHO	Volum-gewicht	= Procente NaHO
1,070	6	1,236	21	1,395	36
1,081	7	1,247	22	1,405	37
1,092	8	1,258	23	1,415	38
1,103	9	1,269	24	1,426	39
1,115	10	1,279	25	1,437	40
1,126	11	1,290	26	1,447	41
1,137	12	1,300	27	1,457	42
1,148	13	1,310	28	1,468	43
1,159	14	1,321	29	1,478	44
1,170	15	1,332	30	1,488	45
1,181	16	1,343	31	1,499	46
1,192	17	1,353	32	1,509	47
1,202	18	1,363	33	1,519	48
1,213	19	1,374	34	1,529	49
1,225	20	1,384	35	1,540	50

Natriumphosphatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Natriumphosphat (phosphorsaures Natrium) in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die mit Ammoniak versetzte Lösung darf selbst beim Erwärmen nicht getrübt werden. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryumchlorid und Silbernitrat bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen verschwinden.

Salpetersäure.

Man wendet reine, käufliche Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht an, welche 32 bis 33 Procent Salpetersäure (HNO_3) enthält.

Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Silber-

nitrat- und Baryumchloridlösung dürfen sie nicht trüben. Vor dem Zusatze dieser Reagentien ist die Säure stark mit destillirtem Wasser zu verdünnen, widrigenfalls salpetersaure Salze sich niederschlagen.

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente HNO_3 von verdünnten Salpetersäuren verzeichnet.

Volumgewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von 0°.
(Nach J. Kolb.)

Volumgewicht	= Procente HNO_3	Volumgewicht	= Procente HNO_3	Volumgewicht	= Procente HNO_3
1,045	7,22	1,211	33,86	1,312	49,00
1,067	11,41	1,218	35,00	1,317	49,97
1,077	13,00	1,225	36,00	1,323	50,99
1,089	15,00	1,237	37,95	1,346	55,00
1,105	17,47	1,244	39,00	1,374	60,00
1,120	20,00	1,251	40,00	1,400	65,07
1,138	23,00	1,257	41,00	1,429	71,24
1,157	25,71	1,264	42,00	1,442	75,00
1,166	27,00	1,274	43,53	1,463	80,96
1,172	28,00	1,284	45,00	1,478	85,00
1,179	29,00	1,295	46,64	1,495	90,00
1,185	30,00	1,298	47,18	1,514	95,27
1,192	31,00	1,304	48,00	1,530	99,84
1,198	32,00				

Silbernitratlösung (Höllensteinlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, geschmolzenes Silbernitrat in 20 Theilen destillirten Wassers auf.

Aus der Auflösung des Silbernitrats, deren Reaction neutral sein soll, muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Silberchlorid abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand hinterlässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

Concentrirte Schwefelsäure.

Man wendet käufliche, rectificirte, reine Schwefelsäure von 1,83 Volumgewicht an.

Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein; sie darf, in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisensulfatlösung übergossen, sich an der Berührungsstelle nicht dunkel färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure), — darf, mit 20 Theilen destillirten Wassers verdünnt, Zinkjodidstärkelösung nicht bläuen (Untersalpetersäure), — muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre keinen Anflug von Arsen giebt, — muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen, und, mit Weingeist vermischt, vollkommen klar bleiben (Blei, Calcium, Eisen).

Verdünnte Schwefelsäure.

Dieselbe wird bereitet, indem man 3 Volume destillirten Wassers allmählich und unter Umrühren mit 1 Volum der obigen concentrirten reinen Schwefelsäure versetzt.

Tabelle,

welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente H_2SO_4 von verdünnten Schwefelsäuren verzeichnet.

Volumgewichte bei 15⁰, bezogen auf Wasser von 0⁰.

(Nach J. Kolb.)

Volumgewicht	= Procente H_2SO_4	Volumgewicht	= Procente H_2SO_4	Volumgewicht	= Procente H_2SO_4
1,037	5,8	1,200	27,1	1,370	46,9
1,075	10,8	1,210	28,4	1,383	48,3
1,083	11,9	1,220	29,6	1,397	49,8
1,091	13,0	1,231	30,9	1,410	51,2
1,100	14,1	1,241	32,2	1,424	52,6
1,108	15,2	1,252	33,4	1,438	54,0
1,116	16,2	1,263	34,7	1,453	55,4
1,125	17,3	1,274	36,0	1,498	59,6
1,134	18,5	1,285	37,4	1,563	65,5
1,142	19,6	1,297	38,8	1,615	70,0
1,152	20,8	1,308	40,2	1,671	74,7
1,162	22,1	1,320	41,6	1,732	79,9
1,171	23,3	1,332	43,0	1,796	86,5
1,180	24,5	1,345	44,4	1,842	100,0
1,190	25,8	1,357	45,6		

Schwefelwasserstoffwasser.

Man bereitet dasselbe, indem man Schwefelwasserstoffgas, mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure aus Schwefeleisen entwickelt, in ausgekochtes, möglichst kaltes, destillirtes Wasser leitet, bis das Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, sonst erleidet es bald Zersetzung.

Die Lösung muss klar sein, im hohen Grade den Geruch nach Schwefelwasserstoff besitzen und mit Eisenchloridlösung einen starken Niederschlag von Schwefel geben; bei Zusatz von Ammoniak darf sie nicht schwärzlich werden und, in einem Platingefässe verdampft, keinen Rückstand hinterlassen.

Will man an Stelle von Schwefelwasserstoffwasser Schwefelwasserstoffgas anwenden und kommt es darauf an, dass das letztere vollständig arsenfrei sei, so empfiehlt sich der folgende Kunstgriff, dessen Prof. E. Baumann in Freiburg sich nach einer privaten Mittheilung seit längerer Zeit für die Zwecke der gerichtlichen Analyse mit Vortheil bedient hat.

Man sättigt mit Schwefelwasserstoff, aus gewöhnlichem Schwefeleisen und roher Salzsäure entwickelt, Natronlauge, bringt die Lösung des erzeugten Natriumsulfhydrats in einen Kugeltrichter und lässt sie in verdünnte Schwefelsäure tropfen, wobei sich ein regelmässiger Strom reinen arsenfreien Schwefelwasserstoffs entwickelt.

Destillirtes Wasser.

Man destillirt möglichst reines natürliches Wasser aus wohlgereinigten Kupfer- oder Glasgefässen zu drei Viertheilen ab und wendet zur Condensation der Wasserdämpfe ein Kühlrohr von reinem Zinn oder einen Liebig'schen Glaskühler an.

Will man in jedem Falle ein von Ammoniak und salpetriger Säure vollständig freies destillirtes Wasser gewinnen, so vermische man das zu destillirende Wasser mit 2 Procent einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat und lasse das Gemisch 24 Stunden stehen. Man destillirt, versetzt das Destillat mit einer

geringen Menge von Kaliumhydrosulfatlösung (Lösung von saurem schwefelsaurem Kalium) und destillirt von Neuem, indem man die zuerst übergehenden Antheile des zweiten Destillates verwirft.

Wenn ein Apparat zur Verfügung steht, bei welchem die Wasserdämpfe durch Luftkühlung etc. zuerst unvollständig condensirt werden und danach erst zur weiteren Condensation in die Kühlschlange eintreten, so ist ein von Ammoniak und salpetriger Säure völlig freies destillirtes Wasser leicht zu gewinnen, wenn man das in dem Luftcondensationsapparat verdichtete, noch heisse Wasser abzieht und wohlbedeckt an einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Orte erkalten lässt.

Bei der Destillation des Wassers kommt Alles darauf an, dass die anzuwendenden Apparate rein sind und dass das zu destillirende Wasser kein Ammoniak und keine organischen Substanzen enthält.

Ein continuirlicher Destillirapparat, wie er in den meisten grösseren Laboratorien im Gebrauche ist, liefert, insofern er mit gutem Wasser beschickt wird, fast immer völlig reines destillirtes Wasser.

Bei dem im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin angewandten Destillirapparat, welcher mit Berliner Leitungswasser gespeist wird, umspülen die heissen Wasserdämpfe ein System von Wasserbädern, werden dort theilweise verdichtet und treten danach erst in die Kühlschlange ein. Das zuerst condensirte, heiss abgezogene und erkaltete Wasser erwies sich in allen Fällen frei von Ammoniak; das in der Schlange verdichtete Wasser war bis auf kaum nachweisbare Spuren ebenfalls frei von diesen Verbindungen. Als man jedoch einmal absichtlich eine geringe Menge Ammoniak in die Destillirblase gebracht hatte, konnte in dem in der Schlange verdichteten Wasser länger als vier Wochen deutlich Ammoniak nachgewiesen werden; das zwischen den Wasserbädern condensirte Wasser war dagegen am zweiten Tage vollständig frei von demselben. Es ist dies ein Beweis, mit wie grosser Hartnäckigkeit die Gefässe Spuren von Ammoniak zurückhalten und wie sehr gerade heisse Wasserdämpfe geeignet sind, das destillirte Wasser von den letzten Spuren flüchtiger Verbindungen zu befreien.

Reines destillirtes Wasser muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den geringsten Rückstand hinterlassen, mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt, nicht die geringste Bläuung (salpetrige Säure) und, mit Nessler's Reagens vermischt, keine Gelbfärbung (Ammoniak) geben.

Zink.

Man wendet zum Beschicken der Wasserstoffentwickelungsapparate Stückchen von Zinkblech an, welche man durch Abwaschen und Behandeln mit verdünnter Salzsäure von äusseren Verunreinigungen befreit hat.

Soll das Zink zur Anstellung der Seite 48 und 49 erläuterten Arsenprobe verwendet werden, so muss es völlig rein und namentlich frei von jeder Spur von Arsen sein. Die Prüfung auf Arsen wird in dem daselbst beschriebenen Apparat von Marsh ausgeführt.

---

2. Zum qualitativen Nachweis einzelner Bestandtheile der natürlichen Wässer gebrauchte Reagentien, in sofern dieselben nicht bereits in dem vorstehenden Abschnitte erwähnt sind.

Empfindliche Lackmustinctur und Lackmuspapier zur Prüfung der Reaction.

1) Der gepulverte, käufliche Lackmusfarbstoff wird wiederholt mit heissem destillirtem Wasser behandelt. Die wässerigen Auszüge werden behufs Zersetzung der darin vorhandenen Carbonate (Kaliumcarbonat) mit Essigsäure gelinde übersättigt und auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Extractes, keineswegs aber bis zur Trockenheit eingedampft. Den schwer flüssigen Rückstand verdünnt man allmählich mit 90 procentigem Alkohol, bringt das Gemisch in einen Kolben und fügt eine reichliche Menge 90 procentigen Alkohols hinzu. Es wird dadurch der gegen Säuren und Basen äusserst empfindliche Farbstoff gefällt, während ein weniger empfindlicher rother Farbstoff und Kaliumacetat in Lösung gehen. Man filtrirt und wäscht mit Weingeist aus. Der zurückbleibende Farbstoff wird in destillirtem Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung filtrirt.

2) Die Bereitung der obigen Tinctur nimmt einige Zeit in Anspruch. Etwas rascher kommt man zum Ziele, erhält aber auch eine etwas weniger empfindliche und haltbare Lackmustinctur, wenn man aus den zerkleinerten Lackmusstücken zunächst den weniger empfindlichen Farbstoff mit Alkohol von 85 Volumprocenten

entfernt und, sobald die alkoholischen Auszüge nur noch schwach violett gefärbt erscheinen, den Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, wobei der in Weingeist unlösliche empfindliche Farbstoff in Lösung geht, gleichzeitig aber auch etwas kohlensaures Kalium gelöst wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit erscheint bei dem Verdünnen mit wenig Wasser violett und wird durch stärkeres Verdünnen rein blau.

Ein Theil der concentrirten Auflösung des blauen Pigments wird mit destillirtem Wasser verdünnt und solange tropfenweise mit sehr verdünnter Säure (1 bis 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure auf 200 ccm Wasser) versetzt, bis die blaue Färbung der Lösung in eine weinrothe übergegangen ist. Darauf stellt man mit Hülfe der concentrirten Auflösung die blaue Färbung der Flüssigkeit wieder her, und bewahrt die letztere bei Luftzutritt in einer mit einem Baumwollstopfen verschlossenen Flasche auf.

Behufs Herstellung von Lackmuspapier giesst man die Lackmustinctur in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papiers durch die gefärbte Flüssigkeit. Man fügt derselben unter Umrühren mit einem Glasstabe äusserst verdünnte Natronlauge tropfenweise bis zur deutlichen Blaufärbung hinzu, wenn man blaues Lackmuspapier bereiten will, und versetzt mit einem oder einigen Tropfen äusserst verdünnter Schwefelsäure oder besser Phosphorsäure bis zur deutlichen Rothfärbung, wenn es sich um die Darstellung rothen Lackmuspapieres handelt. Die Streifen werden an Fäden aufgehängt und getrocknet. Sie müssen gleichmässig gefärbt sein und von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Curcumapapier zur Prüfung der Reaction.

1 Theil zerstossene Curcumawurzel wird unter Erwärmen mit 6 Theilen verdünnten Alkohols ausgezogen. Man filtrirt die so erhaltene Lösung des Curcumafarbstoffes und tränkt damit Streifen von feinem Papier. Dieselben müssen nach dem Trocknen schön gelb gefärbt sein und von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Kalkwasser zur Prüfung auf Kohlensäure.

Man bereitet dasselbe, indem man frisch gebrannten Kalk mit wenig destillirtem Wasser übergiesst und nach dem Zerfallen noch so viel Wasser hinzufügt, dass eine dünne Milch entsteht. Letztere

füllt man in eine Flasche, schüttelt durch und lässt absetzen. Die klare Flüssigkeit, das Kalkwasser, wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Soll das Kalkwasser möglichst frei von Alkalien sein, so entferne man die zwei oder drei ersten Abgüsse und benutze nur die folgenden.

Das Kalkwasser muss empfindliches rothes Lackmuspapier blau, Curcumapapier stark braun färben und mit Natriumcarbonatlösung einen nicht zu geringen weissen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaft nicht mehr, was bald geschieht, wenn es längere Zeit in Berührung mit der Luft war, so ist es unbrauchbar.

Zinkjodidstärkelösung zur Prüfung auf salpetrige Säure und Salpetersäure.

Man zerreibt 4 g Stärkemehl in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer zum Sieden erhitzten Lösung von 20 g käuflichen, reinen Zinkchlorids in 100 ccm destillirten Wassers. Man setzt das Erhitzen unter Ergänzung des verdampfenden Wassers fort, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Man verdünnt mit destillirtem Wasser, setzt 2 g käufliches, reines und trocknes Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt. Die Filtration geht langsam von statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt.

Die Lösung, mit dem fünfzigfachen Volum destillirten Wassers verdünnt, darf sich bei dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durchaus nicht blau färben.

Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin zur Prüfung auf salpetrige Säure.

Man löst 5 g reines, bei 63° schmelzendes Metaphenylendiamin in destillirtem Wasser, fügt sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und füllt mit destillirtem Wasser zum Liter auf. Sollte die betreffende Lösung von vornherein gefärbt sein oder sich beim Aufbewahren gefärbt haben, so ist sie vor der Benutzung durch Erwärmen mit ausgeglühter Thierkohle zu entfärben.

Sulfanilsäurelösung zur Prüfung auf salpetrige Säure.

4 g reine Sulfanilsäure (Paraanilinsulfonsäure, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H + 2H_2O$), werden in 800 ccm heissen Wassers gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser auf ein Liter aufgefüllt. Die Lösung soll farblos sein und ist andernfalls vor der Benutzung durch Thierkohle zu entfärben.

Lösung von schwefelsaurem α-Naphtylamin zur Prüfung auf salpetrige Säure.

Man löst 1 g reines, bei 50° schmelzendes α-Naphtylamin in heissem destillirtem Wasser unter Zusatz von möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure und füllt die Lösung nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser zum Liter auf. Die Lösung soll farblos sein und ist andernfalls vor der Benutzung durch Thierkohle zu entfärben.

Indigolösung zur Prüfung auf Salpetersäure.

Man trägt 1 Theil reines, fein zerriebenes, käufliches Indigblau (Indigotin) unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Theile rauchende Schwefelsäure ein. Die Säure färbt sich dadurch sofort tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigblaues zerstört wird. Es empfiehlt sich, etwas reine concentrirte Schwefelsäure hinzuzufügen und das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlen, sobald die Reaction heftig wird. Wenn alles Indigblau eingetragen worden ist, bedeckt man das Gefäss, lässt kurze Zeit absetzen, giesst die blaue Flüssigkeit in die vierzigfache Menge destillirtes Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

Diphenylamin zur Prüfung auf Salpetersäure.

Man wendet reines, bei 54° schmelzendes, käufliches Diphenylamin an.

Brucin zur Prüfung auf Salpetersäure.

Man wendet reines, käufliches Brucin an.

Molybdänsäurelösung zur Prüfung auf Phosphorsäure.

Man löst 40 g käufliches, reines Ammoniummolybdat (molybdänsaures Ammoniak) in 160 ccm zehnprocentiger Ammoniakflüssigkeit (von 0,9593 Volumgewicht bei 14°) und 240 ccm Wasser und giesst die Lösung unter Umrühren in 1000 ccm zwanzigprocentiger Salpetersäure (von 1,12 Volumgewicht bei 15°). Die Lösung darf durch Erwärmen bis auf 60° nicht getrübt werden und wird mit noch etwas starker Salpetersäure versetzt, wenn diese Erscheinung eintreten sollte.

Zu der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure verwendet man eine etwas stärkere Lösung (siehe S. 228), bei deren Darstellung man eine concentrirtere Salpetersäure von etwa 1,17 Volumgewicht benutzt.

Alkalische Bleilösung zum Nachweis von Schwefelwasserstoff.

Man versetzt eine Auflösung von 1 Theil käuflichem, reinem Bleiacetat (essigsaurem Blei) in 10 Theilen destillirten Wassers mit so viel Natronlauge, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder vollständig in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Natriumcarbonatlösung (ammoniakfrei), bei dem Nachweis von Ammoniak gebraucht.

Man löst 1 Theil reine krystallisirte Soda in 2 Theilen destillirten Wassers, kocht die Lösung so schnell als möglich bis zu zwei Dritttheilen ihres ursprünglichen Volums ein, füllt mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser wieder auf und lässt in einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Raume erkalten. Die Lösung darf durch Nessler's Reagens weder gefällt noch gefärbt werden.

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens) zur Prüfung auf Ammoniak.

50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 ccm heissen destillirten Wassers gelöst und mit einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rothe Niederschlag

aufhört, sich wieder zu lösen; 20 bis 25 g Quecksilberchlorid sind hierzu erforderlich. Man filtrirt, vermischt mit der Auflösung von 150 g Kaliumhydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 ccm) der Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so hindert das die Anwendung des Nessler'schen Reagens nicht; man nimmt die zum Versuche nöthige Menge der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

Kaliumsulfocyanidlösung (Rhodankaliumlösung) zur Prüfung auf Eisen.

Man löst 1 Theil käufliches, reines Rhodankalium in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung muss, mit verdünnter reiner Salzsäure versetzt, klar bleiben.

Kaliumferrocyanidlösung (Lösung von gelbem Blutlaugensalz) zur Prüfung auf Eisen.

Man löst 1 Theil käufliches, gelbes Blutlaugensalz in 12 Theilen destillirten Wassers.

Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung) zur Prüfung auf organische Substanzen.

Man löst 0,5 Theile reines, käufliches Kaliumpermanganat in 100 Theilen destillirten Wassers und bewahrt die Lösung in wohlverschlossenen Flaschen auf. Vor einem Versuch verdünnt man diese Lösung mit reinem destillirtem Wasser, bis sie in 1 cm dicken Schichten durchsichtig wird.

Ammoniumfluorid zur Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit.

Man wendet käufliches, beim Glühen in einem Platingefäss vollständig flüchtiges Fluorammonium an.

Flusssäure zur Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit.

Man benutzt käufliche Flusssäure, welche bei dem Verdampfen in einem Platingefäss keinen Rückstand hinterlässt.

Barytwasser (Baryumhydrat) zum Ausfällen von Magnesiumhydrat.

Man löst 1 Theil reines, käufliches, krystallwasserhaltiges Baryumhydrat, $BaH_2O_2 + 8H_2O$, unter Erwärmen in 20 Theilen destillirten Wassers, filtrirt und bewahrt die Lösung in gut verschlossenen Flaschen auf. Schwefelsäure soll aus dem Barytwasser alles Glühbeständige fällen. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit darf weder auf Zusatz von Alkohol gefällt werden, noch beim Eindampfen einen festen Rückstand hinterlassen.

Platinchloridlösung zur Prüfung auf Kalium.

Man löst reines, käufliches Platinchlorid in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung soll, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, einen Rückstand liefern, welcher sich in Alkohol bezw. Aetheralkohol (1 Vol. Aether auf 4 Vol. Alkohol) klar löst.

Will man das Platinchlorid selbst bereiten, so übergiesst man Platinspäne, die man durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt hat, in einem enghalsigen Kolben mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärmt und setzt von Zeit zu Zeit von Neuem kleine Mengen von Salpetersäure hinzu, bis alles Platin gelöst ist. Die Auflösung geht am schnellsten von statten, wenn man den Kolben mit einem durchbohrten Korke verschliesst, in die Durchbohrung eine zweifach gebogene Glasröhre schiebt und das freie Ende der letzteren einige Centimeter weit in Quecksilber eintauchen lässt. Das Platin wird auf diese Weise mit dem Königswasser unter etwas erhöhtem Drucke digerirt. Die Lösung wird unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft. Mit dem dickflüssigen Rückstande verfährt man wie mit käuflichem Platinchlorid.

Weinsäure zur Prüfung auf Kalium.

Man löst 1 Theil reine, käufliche, beim Glühen ohne Hinterlassung eines mineralischen Rückstandes verbrennende Weinsäure in 4 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in Folge von Schimmelbildung, wesshalb sie von Zeit zu Zeit frisch bereitet werden muss.

Kaliumferrocyanidlösung zur Prüfung auf Kupfer.

Man wendet dieselbe Lösung von gelbem Blutlaugensalz wie für den Nachweis des Eisens an.

Natriumhypochloritlösung zur Prüfung der Arsenspiegel.

Man leitet in eine kalt gehaltene, ca. 15 procentige, verdünnte Natronlauge Chlor, bis sie nahezu damit gesättigt ist.

Die Lösung enthält Natriumchlorid neben Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natrium).

Salpeter zur Prüfung auf Mangan.

Man wendet käufliches, reines Salpeterpulver an.

---

3. Bei den quantitativen Bestimmungen gebrauchte Reagentien und titrirte Lösungen.

In diesem Abschnitt beschreiben wir diejenigen bei den quantitativen Bestimmungen gebrauchten Reagentien, welche unter den „Allgemeinen Reagentien" nicht mit aufgeführt sind, und erörtern darin ferner die Herstellung der zur quantitativen Wasseranalyse erforderlichen titrirten Lösungen, insofern die Bereitung derselben nicht bereits bei den betreffenden Methoden erläutert worden ist. Wir haben es im Interesse der grösseren Uebersichtlichkeit absichtlich möglichst vermieden, den letzteren Weg einzuschlagen.

Die nach den soeben angeführten Grundsätzen in diesem Capitel zu berücksichtigenden einzelnen Bestimmungen sind mit denselben Nummern wie in dem Abschnitt „Quantitative Prüfung des Wassers" versehen.

VI. Härtebestimmungen.

Kaliseife zu den Härtebestimmungen.

150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinen Kaliumcarbonats verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade.

1. *Methode von Clark.*

Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,559 g bei 100° C. getrocknetes reines Baryumnitrat oder 0,523 g reines trockenes Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) in destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf; 100 ccm dieser Lösungen enthalten die 12 mg Kalk oder 12 deutschen Härtegraden äquivalente Menge Baryum.

Bereitung der titrirten Seifelösung.

20 Theile der obigen Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56 Volumprocenten gelöst.

Darauf bringt man 100 ccm der soeben erwähnten Baryumchlorid- oder Baryumnitratlösung in das bei der Methode von Clark beschriebene Stöpselglas und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung hinzufliessen, bis der charakteristische Schaum entsteht; man wird dazu weniger als 45 ccm Seifelösung gebrauchen. Die zu concentrirte Seifelösung wird mit Alkohol von 56 Volumprocenten verdünnt, bis von der Seifelösung genau 45 ccm erforderlich sind, um in 100 ccm der Baryumnitrat- oder der Baryumchloridlösung die Schaumbildung hervorzurufen.

Angenommen, es seien 15 ccm der zu concentrirten Seifelösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 15 Raumtheile derselben mit 30 Raumtheilen Alkohol von 56 Volumprocenten verdünnt, was mit Hülfe eines Mischcylinders leicht geschehen kann. Selbstverständlich wird die verdünnte Seifelösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfalle dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifelösung versetzt, bis 45 ccm der Seifelösung genau 100 ccm der obigen Baryumnitrat- oder Baryumchloridlösung entsprechen.

2. *Methode von Boutron und Boudet.*

Baryumnitratlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,574 g reines, bei 100° C. getrocknetes Baryumnitrat in destillirtem Wasser und füllt genau bis zum Liter auf. 100 ccm dieser Lösung enthalten soviel Baryum, wie 22 mg Calcium-

carbonat entspricht, und in 40 ccm derselben Lösung befindet sich die 8,8 mg Calciumcarbonat äquivalente Menge Baryum; die Lösung zeigt also eine Härte von 22 französischen Graden.

Bereitung der titrirten Seifelösung.

Man löst 10 Theile der obigen Kaliseife in 260 Theilen Alkohol von 56 Volumprocenten, filtrirt die Lösung, wenn nöthig, noch heiss, lässt erkalten und füllt damit das Hydrotimeter bis zum Theilstriche über 0 an. Darauf bringt man 40 ccm der soeben erwähnten Baryumnitratlösung in das bei der Methode von Boutron und Boudet beschriebene Stöpselglas und setzt von der Seifelösung bis zur Schaumbildung hinzu. Werden hierzu weniger als 22 auf dem Hydrotimeter verzeichnete Grade gebraucht, so ist die zu concentrirte Seifelösung mit Alkohol von 56 Volumprocenten zu verdünnen, bis genau 22° der Seifelösung 40 ccm der obigen Baryumnitratlösung entsprechen.

Eine so concentrirte Seifelösung setzt im Winter zuweilen Flocken ab. Dieselben lösen sich leicht, wenn man die zugestöpselte Flasche in warmes Wasser stellt; der Titer der Lösung wird dadurch nicht verändert.

3. *Methode von Wilson.*

Calciumchloridlösung zum Einstellen der Seifelösung.

Man löst 0,215 g reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 100 ccm derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutralen Calciumchlorides. Man kann in diesem Falle nicht Baryumchlorid- oder Baryumnitratlösung an Stelle der Calciumchloridlösung anwenden, weil eine der obigen Calciumlösung entsprechende Baryumlösung durch die bei der Methode von Wilson angewandte concentrirte Natriumcarbonatlösung sofort gefällt wird.

Bereitung der titrirten Seifelösung.

20 Theile der obigen Kaliseife werden, wie bei der Methode von Clark, in 1000 Theilen verdünnten Alkohols von 56 Volumprocenten gelöst. Darauf bringt man 100 ccm der soeben erwähnten Calciumchloridlösung in das bei der Methode von Clark be-

schriebene Stöpselglas, fügt 4 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung hinzu und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung hinzufliessen, bis der charakteristische Schaum erscheint; man wird hierzu weniger als 36 ccm der concentrirten Seifelösung gebrauchen. Man verdünnt die letztere in der für die Methode von Clark beschriebenen Weise mit Alkohol von 56 Volumprocenten, bis genau 36 ccm Seifelösung 100 ccm der obigen Calciumchloridlösung entsprechen.

Gesättigte Natriumcarbonatlösung.

Man übergiesst reine, krystallisirte Soda mit wenig destillirtem Wasser und decantirt nach Verlauf einiger Stunden die Flüssigkeit von den ungelösten Krystallen.

VII. Bestimmung des Kalkes.

Methode von Mohr.

Darstellung reiner Oxalsäure.

Die Oxalsäure des Handels ist gewöhnlich mit den primären Oxalaten der Alkalimetalle verunreinigt. Die primären Oxalate der Alkalimetalle sind in Wasser schwerer löslich als freie Oxalsäure. Man entfernt aus der käuflichen Oxalsäure die soeben erwähnten Verunreinigungen, indem man bei dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser einen Theil des zu reinigenden Präparates ungelöst lässt und ausserdem die zuerst fallende Krystallisation verwirft. Häufig enthält die käufliche Oxalsäure auch geringe Mengen anderer mineralischer Verunreinigungen, welche in den letzten Mutterlaugen zurückbleiben. Bei der Darstellung reiner Oxalsäure empfiehlt es sich daher, auch die letzten Mutterlaugen zu verwerfen und nur die mittleren Krystallisationen aufzusammeln. Reine Oxalsäure darf, auf Platinblech erhitzt, keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen. Sobald die gereinigte Säure dieser Anforderung entspricht, wird sie nochmals aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Um feine Krystalle, welche Mutterlauge nicht einschliessen, zu erhalten, rührt man in diesem Falle die erkaltende Lösung fleissig mit einem Glasstabe um. Das gewonnene Krystallpulver wird in einer Centrifugalmaschine oder, eingebunden in reine, von der Appretur befreite Leinwand, an einem längeren Bindfaden mit der Hand ausgeschleudert und schliesslich zwischen Filtrirpapier gepresst, bis die Krystalle dieses nicht mehr befeuchten und daran durchaus nicht mehr haften bleiben.

$^1/_{10}$ normale Oxalsäurelösung.

6,3 g reine, auf die soeben angegebene Weise getrocknete Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) werden zu 1 Liter gelöst; 1 ccm der Lösung entspricht 2,8 mg Kalk.

Kaliumpermanganatlösung (Chamäleonlösung), mit der obigen Oxalsäurelösung titrirt.

Man löst etwa 3 g reines, käufliches Kaliumpermanganat in destillirtem Wasser und füllt die Lösung zum Liter auf.

Man lässt darauf 25 ccm der $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung aus einer Bürette in eine 500 bis 600 ccm fassende Kochflasche fliessen, fügt etwa 200 ccm destillirtes Wasser und 10 ccm reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt das Gemisch auf 50 bis 60° C. und setzt aus einer Blase- oder Glashahnbürette so lange von der Chamäleonlösung hinzu, bis schwache Röthung eintritt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung bemerkt man auf der Flasche, sie entsprechen $25 \times 2{,}8 = 70$ mg Kalk.

X. Bestimmung der Alkalimetalle.

Barytwasser (Lösung von Baryumhydrat).

Man wendet das auf Seite 340 beschriebene Barytwasser an.

Platinchloridlösung zur Trennung des Kaliums vom Natrium.

Man wendet die auf Seite 340 beschriebene Lösung von Platinchlorid an.

XI. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxyds und der Thonerde.

Titrirte Kaliumpermanganatlösung zur volumetrischen Bestimmung des Eisens.

Man wendet eine ungefähr $^1/_{100}$ normale Kaliumpermanganatlösung an, welche auf die Seite 356 beschriebene $^1/_{100}$ normale Eisenammoniumsulfatlösung oder die Seite 364 beschriebene $^1/_{100}$

normale Oxalsäurelösung gestellt ist. Diejenige Menge der Kaliumpermanganatlösung, welche zur Oxydation von 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Eisenlösung oder von 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäure erforderlich ist, zeigt 5,6 mg Eisen an.

XII. Colorimetrische Bestimmung des Eisens.

Ferrisalzlösung von bestimmtem Gehalt an Eisen.

Man löst 0,898 g reinen, durch sorgfältiges Pressen zwischen Fliesspapier von hygroskopischem Wasser vollständig befreiten, hellvioletten Eisenalaun (Kalium-Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3 + Ka_2SO_4 + 24 H_2O$) in 1 Liter destillirten Wassers. Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung enthält 0,1 mg Eisen.

Kaliumferrocyanidlösung.

Man löst 1 Theil käufliches, reines, gelbes Blutlaugensalz in 200 Theilen destillirten Wassers.

Rhodankaliumlösung (Kaliumsulfocyanidlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines Rhodankalium in 200 Theilen destillirten Wassers.

XIII. Bestimmung des Ammoniaks.

1. *Methode von Frankland und Armstrong.*

Ammoniumchloridlösung (Salmiaklösung) von bestimmtem Gehalt.

3,147 g reines Ammoniumchlorid, fein pulverisirt und bei 100° C. getrocknet, werden zu 1 Liter gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Ammoniak (H_3N).

Für die Zwecke des Versuches werden 50 ccm dieser concentrirten Lösung zu 1 Liter verdünnt; 1 ccm der verdünnten Lösung enthält danach $\frac{50}{1000} = 0{,}05$ mg Ammoniak.

Alkalische Queeksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens) und Natriumcarbonatlösung (ammoniakfrei).

Man wendet dieselben Lösungen an, wie sie für den qualitativen Nachweis des Ammoniaks Seite 338 beschrieben worden sind.

Natriumhydratlösung (ammoniakfrei).

Man wendet die sehon unter den „Allgemeinen Reagentien" beschriebene ammoniakfreie Natronlauge an, welche durch Auflösen von 1 Theil reinen Natriumhydrats (aus Natrium) in 2 Theilen destillirten Wassers erhalten wird und durch Nessler's Reagens in keiner Weise verändert werden darf.

2. *Methode von Fleck.*

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens).

Man wendet dieselbe Lösung wie bei der Methode von Frankland und Armstrong an.

Lösung von Natriumthiosulfat (thioschwefelsaures Natrium[1]).

Man löst 1 Theil käufliehes, reines, krystallisirtes Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, in 8 Theilen destillirten Wassers.

Magnesiumsulfatlösung (Bittersalzlösung).

Man löst 1 Theil käufliches, reines, krystallisirtes Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7H_2O$, in 10 Theilen destillirten Wassers.

Die Lösung darf, mit Nessler's Reagens versetzt, nur eine weisse Fällung, aber durchaus keinen röthlich gefärbten Niederschlag geben (Abwesenheit von Ammoniak).

---

[1]) Das obige Salz geht im Handel häufig noch unter dem früheren Namen Natriumhyposulfit oder unterschwefligsaures Natrium.

Titrirte Schwefelleberlösung.

In einem bedeckten Porzellantiegel werden 10 g einer Mischung aus gleichen Theilen trockenen Natriumcarbonats (reiner calcinirter Soda) und Kaliumcarbonats mit 4 g Schwefelpulver bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen. Man löst die erkaltete Masse in destillirtem Wasser, setzt 10 g trockenes Natriumhydrat hinzu, füllt das Ganze zum Liter auf, schüttelt um, lässt absetzen und filtrirt. Die klare, hochgelb gefärbte Lösung wird in gut verstöpselten Flaschen aufbewahrt.

Um den Wirkungswerth derselben festzustellen, bereitet man sich zunächst eine Quecksilberlösung von bestimmtem Gehalt. Man löst zu diesem Zwecke 9 bis 10 g reines, trockenes Quecksilberchlorid (Sublimat) in 1 Liter destillirten Wassers; 1,355 Theile Quecksilberchlorid entsprechen 1 Theil Quecksilber.

Man vermischt 10 oder 20 ccm dieser Lösung mit 8 bis 16 ccm der Natriumthiosulfatlösung und 10 bis 20 ccm destillirten Wassers und lässt zu dem Gemische aus einer Bürette unter Umrühren so lange von der Schwefelleberlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf Bleipapier gebracht, einen bräunlichen Ring erzeugt. Der Versuch wird mehrere Male wiederholt; man verfährt dabei genau, wie dies bei der Methode von Fleck beschrieben worden ist.

Die verbrauchten Cubikcentimeter der Schwefelleberlösung entsprechen dem in 10 oder 20 ccm der Quecksilberlösung enthaltenen Quecksilber.

Bleipapier.

Man tränkt Streifen von weissem Filtrirpapier mit einer Lösung von käuflichem Bleiacetat (1 : 10), trocknet sie an einem vor Schwefelwasserstoff geschützten Orte und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf.

3. *Methode von Miller.*

Ammoniumchloridlösung von bestimmtem Gehalt.

Man wendet, wie bei der Methode von Frankland und Armstrong, eine Ammoniumchloridlösung an, welche im Cubikcentimeter 0,05 mg Ammoniak enthält.

Alkalische Quecksilberkaliumjodidlösung (Nessler's Reagens).

Man wendet dieselbe Lösung wie zu den vorhergehenden Methoden an.

4. *Bestimmung des durch Destillation isolirten Ammoniaks als Platinsalmiak u. s. f.*

Platinchloridlösung.

Man wendet die Seite 339 beschriebene Lösung von Platinchlorid an.

5. *Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation und Auffangen des übergegangenen Ammoniaks in titrirter Säure.*

$^1/_{10}$ normale Oxalsäurelösung.

Man wendet die Seite 345 beschriebene $^1/_{10}$ normale Oxalsäure oder $^1/_{10}$ normale Salzsäure oder $^1/_{10}$ normale Schwefelsäure an, indem man die zuletzt genannten beiden titrirten Säuren durch genaues Einstellen verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf die hierunter beschriebene $^1/_{10}$ normale Kalilauge bereitet.

Will man mit $^1/_{20}$ normalen Säuren arbeiten, so hat man genau 500 ccm der obigen $^1/_{10}$ normalen Säuren zu 1 Liter zu verdünnen.

$^1/_{10}$ normale Kalilauge.

Man löst 6 bis 7 g käufliches, von Kohlensäure möglichst freies, gereinigtes Kaliumhydrat oder 23 g kohlensäurefreie Kalilauge von 1,3 bis 1,35 Volumgewicht, welche 31 bis 34 Procent Kaliumhydrat enthält, in 1 Liter destillirten Wassers und füllt mit dieser Lösung eine Bürette. Man misst alsdann mit Hülfe einer Bürette oder Pipette 10 ccm der $^1/_{10}$ normalen Oxalsäure ab, bringt dieselben in ein Becherglas, fügt 20 bis 30 ccm destillirtes Wasser und einige Tropfen empfindliche Lackmustinctur hinzu und lässt unter stetem Umrühren aus der Bürette Kalilauge, zuletzt vor-

sichtig und tropfenweise, hinzufliessen, bis ein Tropfen derselben die schwach roth gefärbte Flüssigkeit im Becherglase deutlich bläut. Man gebraucht dazu von der obigen Kalilauge etwas weniger als 10 ccm. Wenn z. B. 9,5 ccm verbraucht worden sind, so verdünnt man im Mischcylinder 950 ccm der Kalilauge genau zu 1 Liter, damit sie $^1/_{10}$ normal werde. Man überzeugt sich alsdann durch einen zweiten in derselben Weise ausgeführten Versuch, ob 10 ccm der $^1/_{10}$ normalen, mit Lackmustinctur versetzten Oxalsäure von 10 ccm der eingestellten Kalilauge genau neutralisirt, d. h. durch den letzten einfallenden Tropfen der Kalilauge blau gefärbt werden. Sollte das nicht sofort der Fall sein, so fügt man je nach dem Ausfall des letzten Versuches solange wenig Wasser oder concentrirtere Kalilauge hinzu, bis die Kalilauge in der soeben präcisirten Weise genau auf die $^1/_{10}$ normale Oxalsäure einsteht.

Genügt sie dieser Anforderung, so kann man nach dem soeben erläuterten Princip auf die $^1/_{10}$ normale Kalilauge leicht verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure einstellen, indem man von wässerigen Lösungen dieser Säuren ausgeht, deren Gehalt den der $^1/_{10}$ normalen Säuren etwas übertrifft.

Bei dem Einstellen der Kalilauge auf $^1/_{10}$ normale Oxalsäure, sowie bei dem Einstellen von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf $^1/_{10}$ normale Kalilauge, kann man als Indicator an Stelle der empfindlichen Lackmustinctur auch 3 bis 4 Tropfen einer Lösung von 1 g Phenolphtaleïn in 1 Liter Alkohol von 60 Volumprocenten anwenden. Phenolphtaleïn wird nicht durch Säuren, durch fixe Basen aber roth gefärbt.

Die Empfindlichkeit für bestimmte Farbenerscheinungen ist bei verschiedenen Personen verschieden. In der Regel wird das Eintreten einer Farbenerscheinung schärfer als das Verschwinden derselben und, bei Anwendung von Lackmus als Indicator, der Uebergang der schwach rothen bezw. violetten Farbe in ein dunkleres Blau schärfer als der umgekehrte Uebergang der Farben wahrgenommen. Wenn diese Voraussetzungen zutreffen, empfiehlt es sich, in der oben angegebenen Weise immer die alkalische Flüssigkeit zu der sauren Lösung zu setzen.

Das Phenolphtaleïn, welches als Indicator in den soeben bezeichneten Fällen vortreffliche Dienste leistet, darf indessen unter keinen Umständen bei der obigen Ammoniakbestimmung, wie überhaupt bei alkalimetrischen Bestimmungen in Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten, an Stelle von Lackmustinctur angewandt werden, da es unter diesen Bedingungen ganz untauglich ist.

Spuren von freiem Ammoniak rufen in der wässerig-alkoholischen Lösung von Phenolphtaleïn allerdings ebenfalls eine deutliche Violettfärbung hervor. Wenn man aber z. B. 10 ccm $^1/_{10}$ normale Oxalsäure mit einigen Cubikcentimetern der gegen Lackmus völlig neutral reagirenden Lösung eines Ammoniaksalzes und 4 bis 5 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzt, so tritt in Folge einer noch nicht aufgeklärten Umsetzung nach dem Hinzufügen von 10 ccm $^1/_{10}$ normaler Kalilauge durchaus keine Rothfärbung der Flüssigkeit ein, sondern es ist ein weiterer erheblicher Zusatz von Kalilauge erforderlich, um diese Erscheinung hervorzurufen. Das Phenolphtaleïn büsst also bei der Anwesenheit von Ammoniaksalzen so sehr an Empfindlichkeit ein, dass das Ergebniss der alkalimetrischen Probe um mehrere Procente gefälscht werden kann.

Um die Bereitung titrirter Kalilauge aus käuflicher Kalilauge zu erleichtern, theilen wir hierunter eine Tabelle mit, welche die Volumgewichte und die denselben entsprechenden Procente Kaliumhydrat von verschieden concentrirten Kalilaugen verzeichnet.

Volumgewichte bei 15°.

Volumgewicht	= Procente KaHO	Volumgewicht	= Procente KaHO	Volumgewicht	= Procente KaHO
1,049	6	1,188	21	1,361	36
1,058	7	1,198	22	1,374	37
1,065	8	1,209	23	1,387	38
1,074	9	1,220	24	1,400	39
1,083	10	1,230	25	1,412	40
1,092	11	1,241	26	1,425	41
1,101	12	1,252	27	1,438	42
1,110	13	1,264	28	1,450	43
1,119	14	1,276	29	1,462	44
1,128	15	1,288	30	1,475	45
1,137	16	1,300	31	1,488	46
1,146	17	1,311	32	1,499	47
1,155	18	1,324	33	1,511	48
1,166	19	1,336	34	1,525	49
1,177	20	1,349	35	1,539	50

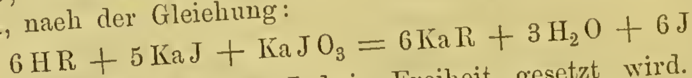
Anmerkung. Wir haben bereits Seite 124 darauf aufmerksam gemacht, dass Ammoniak sich alkalimetrisch nicht ganz so scharf wie Kali- oder Natronlauge bestimmen lässt. Die Anwendung von empfindlicher Lackmustinctur als Indicator vorausgesetzt, tritt indessen bei der alkalimetrischen Bestimmung des Ammoniaks eine beachtenswerthe, übrigens durch längeres Einüben meist unschwer zu überwindende Unsicherheit erst ein, wenn es sich um die Ermittelung sehr kleiner Ammoniakmengen handelt.

Diese Unsicherheit haben allerdings verschiedene Chemiker empfunden. Sie ist voraussichtlich der Grund, wesshalb z. B. Kjeldahl[1]) ein anderes Verfahren empfiehlt, um den Ueberschuss titrirter Säure, welcher bei der Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation u. s. f. durch das übergegangene Ammoniak nicht gesättigt worden ist, festzustellen. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Kjeldahl[2]) hat eine einfache, neuerdings vielfach benutzte Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen angegeben, welche sich im Allgemeinen sehr bewährt hat und darauf beruht, dass bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat bis auf eine dem Siedepunkt dieser Säure naheliegende Temperatur der Stickstoff der organischen Substanzen, zumal wenn man die erhaltene Lösung noch mit trockenem Kaliumpermanganat behandelt, vollständig als Ammoniak abgespalten wird, welches man nach Uebersättigen der Lösung mit Alkalilauge durch Destillation isolirt und in titrirter Säure auffängt.

Wir bemerken beiläufig, dass das Kjeldahl'sche Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs der in dem Abdampfrückstand des Wassers vorhandenen organischen Substanzen nicht zu gebrauchen ist, da es sich in diesem Falle um zu kleine absolute Mengen von Stickstoff handelt. Das Kjeldahl'sche Verfahren eignet sich um deswegen nicht zu Minimalbestimmungen, weil es fast unmöglich ist, die zur Ausführung desselben erforderlichen grossen Mengen von Schwefelsäure, Alkalilauge und Kaliumpermanganat dauernd völlig frei von Spuren von Ammoniak zu halten, was ohne Bedeutung ist, so lange es sich um die Bestimmung grösserer Mengen von Stickstoff handelt, wodurch aber bei der Feststellung minimaler Mengen von Stickstoff die analytischen Zahlen durchaus entstellt und daher unbrauchbar gemacht werden.

Nach dem Ueberdestilliren und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Säure bestimmt Kjeldahl die durch Ammoniak nicht neutralisirten Antheile der Säure, indem er die Flüssigkeit mit einem Gemisch aus Kaliumjodid, KaJ, und Kaliumjodat, $KaJO_3$, versetzt, aus welchem durch freie Säure, HR, nach der Gleichung:



$$6\,HR + 5\,KaJ + KaJO_3 = 6\,KaR + 3\,H_2O + 6\,J$$

genau die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Das ausgeschiedene Jod bestimmt man nach Zusatz von Stärkelösung mit Hülfe titrirter Natriumthiosulfatlösung.

Die Unsicherheit bei der alkalimetrischen Bestimmung des Ammoniaks lässt sich, wie schon bemerkt, durch einige Uebung beseitigen. Denjenigen, welche dabei auf wirkliche Schwierigkeiten stossen, empfehlen wir den zuletzt erläuterten, von Kjeldahl eingeschlagenen, allerdings etwas umständ-

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie XXII, 366.

2) loc. cit.

lichen Weg, da auf demselben nach den auch von uns gemachten Erfahrungen zuverlässige Resultate zu erhalten sind, wenn man nicht mit allzuverdünnten Lösungen arbeitet und nach dem Vorschlage von Pflüger und Bohland[1]) einige Stunden wartet, bevor man die Jodtitrirung ausführt.

XIV. Bestimmungen des Chlors.

1. *Methode von Mohr.*

$^1/_{10}$ normale Silbernitratlösung.

Man löst 17 g reines, geschmolzenes, käufliches Silbernitrat in 1 Liter destillirten Wassers.

1 ccm der Lösung enthält die 3,55 mg Chlor entsprechende Menge Silber.

Lösung von gelbem Kaliumchromat.

Man löst 1 Theil käufliches, reines, zumal völlig chlorfreies, gelbes Kaliumchromat, Ka_2CrO_4, in 10 Theilen destillirten Wassers.

2. *Methode von Volhard.*

$^1/_{10}$ normale Silbernitratlösung.

Man wendet die vorstehend beschriebene $^1/_{10}$ normale Silberlösung an.

$^1/_{10}$ normale Rhodanammoniumlösung.

Man löst ca. 8 g reines, trockenes, käufliches Rhodanammonium in 1 Liter destillirten Wassers und stellt diese Lösung genau auf die $^1/_{10}$ normale Silbernitratlösung ein. Man füllt zu dem Ende eine Bürette mit der obigen Rhodanammoniumlösung, bringt 10 ccm der $^1/_{10}$ normalen Silbernitratlösung in ein Becherglas, fügt 40 ccm destillirtes Wasser, mindestens 5 Tropfen der hierunter beschriebenen Eisenalaunlösung und soviel concentrirte, reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes soeben verschwindet. Alsdann lässt man so lange Rhodanammoniumlösung hinzufliessen, bis die über dem ausgeschiedenen Rhodansilber stehende Flüssigkeit eine lichtgelb bräunliche Farbe annimmt, welche sich bei ruhigem Stehen etwa zehn Minuten lang

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie XXIV, 636.

unverändert hält. Gesetzt, man hätte hierzu 9,4 ccm der Rhodanammoniumlösung gebraucht, so würden 940 ccm derselben behufs Einstellung auf die $^1/_{10}$ normale Silberlösung im Mischcylinder mit destillirtem Wasser auf 1000 ccm zu verdünnen sein. Mit der auf die angegebene Weise eingestellten Rhodanammoniumlösung wiederholt man die obige Prüfung, um zu ermitteln, ob sie genau $^1/_{10}$ normal ist.

Eisenalaunlösung.

Man wendet eine kalt gesättigte Lösung von reinem, zumal völlig chlorfreiem Eisenalaun [Kaliumferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$, $Ka_2SO_4 + 24H_2O$] an.

3. *Gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors.*

Silbernitratlösung.

Man wendet die unter den „Allgemeinen Reagentien“ angeführte Silbernitratlösung an.

XV. Bestimmungen der Schwefelsäure.

1. *Gewichtsanalytische Methode.*

Verdünnte Baryumchloridlösung.

Man versetzt 1 Theil der unter den „Allgemeinen Reagentien“ beschriebenen Baryumchloridlösung mit 4 bis 5 Theilen destillirten Wassers.

2. *Methode von Wildenstein.*

$^1/_{10}$ normale Baryumchloridlösung.

12,2 g reines, trocknes, krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2H_2O$) werden in destillirtem Wasser zu 1 Liter gelöst.

$^1/_{10}$ normale Kaliumchromatlösung (neutral).

Man stellt sich zunächst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus käuflichem, doppelt chromsaurem Kalium ein völlig schwefelsäurefreies Salz dar.

7,365 g reines, trockenes Kaliumbichromat werden darauf in einer Literflasche in etwa 100 ccm destillirten Wassers gelöst. Dazu fügt man tropfenweise so viel reine Ammoniakflüssigkeit, bis die rothe Farbe der

Lösung in eine rein gelbe übergegangen und also neutrales Ammonium-Kaliumchromat entstanden ist. Man füllt alsdann die Literflasche genau bis zur Marke mit destillirtem Wasser auf.

Wenn man gleiche Raumtheile dieser Lösung und der $^1/_{10}$ normalen Baryumchloridlösung vermischt, so darf die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages nicht gefärbt erscheinen und, klar abgegossen, auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt werden, d. h. weder von dem Ammonium-Kaliumchromat noch von dem Baryumchlorid einen Ueberschuss enthalten.

3. *Methode von Boutron und Boudet.*

Baryumchloridlösung 1 ccm = 1 deutschen Härtegrad.

Man löst 4,357 g reines, trockenes Baryumchlorid in 1 Liter destillirten Wassers. 1 ccm dieser Lösung enthält die 1 mg Kalk entsprechende Menge Baryumchlorid.

Titrirte Seifelösung.

Man wendet die bei der Methode von Clark gebrauchte Seifelösung an, von welcher 45 ccm 12 deutsche Härtegrade anzeigen.

XVI. Bestimmungen der salpetrigen Säure.

1. *Methode von Trommsdorff.*

Nitritlösung von bestimmtem Gehalt.

Man versetzt eine concentrirte Lösung von käuflichem Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium) mit Silbernitratlösung, filtrirt das ausgefällte Silbernitrit ab und wäscht es auf dem Filter mit wenig kaltem destillirtem Wasser. Man löst die Verbindung darauf in einer möglichst geringen Menge kochenden destillirten Wassers, stellt die Lösung zum Krystallisiren bei Seite, giesst sie später von den ausgeschiedenen Krystallen ab und trocknet die letzteren durch Auspressen zwischen Fliesspapier.

0,406 g reines, trockenes Silbernitrit werden in heissem destillirtem Wasser gelöst und durch reine Kalium- oder Natriumchloridlösung zersetzt. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit, ohne von dem ausgeschiedenen Silberchlorid abzufiltriren, mit salpetrigsäurefreiem destillirtem Wasser zum Liter auf. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, verdünnt man 100 ccm der darüberstehenden klaren Flüssigkeit abermals zu 1 Liter und verwendet diese Lösung zu den Versuchen; 1 ccm derselben enthält 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3).

Der Titer einer solchen Lösung hält sich lange Zeit unverändert, wenn man Sorge trägt, sie im Dunkeln aufzubewahren.

Kaliumnitritlösung von bestimmtem Gehalt, direct aus dem Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium) des Handels dargestellt.

Man löst etwa 2,3 g käufliches Kaliumnitrit in 1 Liter destillirten Wassers und ermittelt den Gehalt dieser Lösung an salpetriger Säure mit Hülfe der Feldhaus-Kubel'schen Methode. Man wendet zum Versuche 5 bis 10 ccm an. Aus dem Resultate berechnet man, eine wie starke Verdünnung erforderlich ist, um eine Lösung von einem Gehalt von 0,01 mg salpetriger Säure (N_2O_3) in 1 ccm zu erhalten. Die verdünnte Lösung wird natürlich nochmals geprüft.

Zinkjodidstärkelösung.

Man wendet die für die qualitative Prüfung auf salpetrige Säure (Seite 336) beschriebene Zinkjodidstärkelösung an.

2. *Methode von Preusse und Tiemann.*

Nitritlösung von bestimmtem Gehalt.

Man wendet wie bei dem Verfahren von Trommsdorff eine Nitritlösung an, von welcher jeder Cubikcentimeter 0,01 mg salpetrige Säure (N_2O_3) enthält und welche nach einer der beiden vorstehenden Vorschriften bereitet wird.

Metaphenylendiaminlösung.

Man wendet die auch zur qualitativen Prüfung auf salpetrige Säure benutzte, Seite 336 beschriebene, mit verdünnter Schwefelsäure gelinde übersättigte Metaphenylendiaminlösung an.

3. *Methode von Feldhaus-Kubel.*

$^1/_{100}$ normale Eisenlösung.

Man löst 3,92 g reines, trockenes Eisenammoniumsulfat ($FeSO_4$, $(H_4N)_2SO_4 + 6H_2O$) in 1 Liter ausgekochten und wieder erkalteten destillirten Wassers.

$^1/_{100}$ normale Chamäleonlösung.

Man löst 0,34 bis 0,36 g käufliches Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirten Wassers. Darauf werden 40 ccm der soeben erwähnten Eisenammoniumsulfatlösung mit destillirtem Wasser bis

zu etwa 100 ccm verdünnt; mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und schliesslich mit der obigen Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Es ist zweckmässig, den Titer der Chamäleonlösung so zu stellen, dass 40 ccm derselben genau 40 ccm der $^1/_{100}$ normalen Eisenammoniumsulfatlösung entsprechen. 1 ccm Chamäleonlösung zeigt in diesem Falle 0,19 mg salpetrige Säure an. Im anderen Falle dividirt man 1,9 durch die Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung, welche 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Eisenlösung entsprechen, um die Milligramme salpetrige Säure zu erfahren, welche durch 1 ccm der Chamäleonlösung angezeigt werden.

Wenn reines Eisenammoniumsulfat nicht zur Verfügung steht, so kann man die verdünnte Chamäleonlösung auch mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titriren. Man löst zu diesem Zwecke 0,63 g reine, trockene Oxalsäure in 1 Liter destillirten Wassers und ermittelt das Verhältniss dieser Lösung zu der verdünnten Chamäleonlösung in der Weise, wie dies Seite 344 für das Titriren von Kaliumpermanganat mit $^1/_{10}$ normaler Oxalsäurelösung beschrieben ist.

Man kann indessen bei der Methode von Feldhaus-Kubel eine mit der obigen Kaliumpermanganatlösung titrirte Ferrosalzlösung keineswegs ganz entbehren.

Nachdem aber der Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit Hülfe von Oxalsäure festgestellt worden ist, braucht man zu dem Verfahren von Feldhaus-Kubel nicht mehr eine genau einstehende $^1/_{100}$ normale Ferrosalzlösung, sondern kann sich eine geeignete Ferrosalzlösung durch Auflösen von 2,6 bis 3 g käuflichen Eisenvitriols in 1 Liter mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerten destillirten Wassers bereiten. Man stellt durch einen besonderen Versuch fest, wie viel Cubikcentimeter der obigen Chamäleonlösung 10 ccm dieser Ferrosalzlösung entsprechen.

XVII. Salpetersäurebestimmungen.

1. *Methode von Schulze-Tiemann.*

Eisenchlorürlösung.

Man löst eiserne Nägel, welche man durch Abwaschen und Abätzen mit Salzsäure von äusseren Verunreinigungen befreit hat, unter Erwärmen in Salzsäure, bis eine beim Erkalten krystalli-

sirende Lösung entsteht. Man fügt darauf noch etwas Salzsäure hinzu und filtrirt so schnell als möglich durch ein faltiges Filter. Die klare, etwas grün gefärbte Lösung wird in einer wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Natronlauge als Sperrflüssigkeit.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Natriumhydrat in 10 Theilen kochenden destillirten Wassers und bringt die Lösung noch heiss in eine Flasche, welche man mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschliesst. In der Durchbohrung des Stopfens befindet sich das untere ausgezogene Ende einer mit Stückchen trocknen Kaliumhydrats gefüllten Glasröhre. Sobald die Flasche erkaltet ist, wird sie mit einem gewöhnlichen, gut passenden Kautschukstopfen verschlossen. Wenn die Lösung längere Zeit gestanden hat, so entfernt man, ehe man sie benutzt, die Luft aus derselben durch erneutes Auskochen.

2. *Methode von Schlösing-Reichardt.*

Man wendet dieselbe Eisenchlorür- und Natriumhydratlösung wie bei dem Verfahren von Schulze-Tiemann an.

$^1/_{10}$ normale Natronlauge.

4,2 bis 4,5 g reines, käufliches Natriumhydrat werden in destillirtem Wasser zu 1 Liter gelöst. 40 ccm der Seite 345 beschriebenen $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung werden mit destillirtem Wasser zu circa 100 ccm verdünnt und mit etwas empfindlicher Lackmustinctur oder einigen Tropfen Phenylphtaleïnlösung versetzt. Darauf lässt man aus einer Bürette von der obigen Natriumhydratlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der letzteren, bei Anwendung von Lackmus, die rothe Farbe der Lösung in eine blaue, und, bei Anwendung von Phenolphtaleïn, die farblose Lösung in eine rothe verwandelt. Man wird hierzu etwas weniger als 40 ccm Natronlauge gebrauchen und verdünnt, je nach dem Ausfalle des Versuches, die zu concentrirte Natronlauge mit wechselnden Mengen destillirten Wassers im Mischcylinder, bis 40 ccm der Natronlauge genau 40 ccm der $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung entsprechen. Die verdünnte Lösung wird natürlich einer nochmaligen Prüfung unterworfen.

$^1/_{100}$ normale Natronlauge.

100 ccm der genau einstehenden $^1/_{10}$ normalen Natronlauge werden mit destillirtem Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Es braucht kaum besonders bemerkt zu werden, dass man an Stelle der titrirten Natronlauge auch die Seite 349 beschriebene titrirte Kalilauge anwenden kann.

3. *Methode von Crum-Lunge.*

Silbersulfatlösung.

Man löst 1 Theil reines, käufliches Silbersulfat in 250 Theilen destillirten Wassers. Die Lösung darf keinerlei Reaction auf Salpetersäure oder salpetrige Säure geben.

Concentrirte Schwefelsäure.

Man wendet reine, käufliche, concentrirte Schwefelsäure an, welche frei von jeder Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure ist.

Quecksilber.

Man wendet reines Quecksilber an, welches beim Fliessen vollständig abgerundet bleibt. Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält häufig kleine Mengen anderer Metalle als Verunreinigungen. Dieselben verursachen, dass das Quecksilber beim Laufen auf einer schwach geneigten Fläche einen Schweif zieht, welcher aus den Amalgamen der fremden Metalle mit viel Quecksilber besteht.

Man reinigt das Quecksilber[1]), indem man es aus einem Stechheber mit sehr feiner Oeffnung in eine $1^1/_4$ m hohe und 5 cm weite Glasröhre fliessen lässt, welche man mit 100 ccm Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht beschickt und mit Wasser aufgefüllt hat. Am unteren Ende dieser Röhre ist eine engere angeschmolzen, die erst 15 cm aufwärts und dann abwärts gebogen ist und durch welche das gereinigte Metall abläuft.

---

[1]) Siehe L. Meyer, Zeitschrift für analyt. Chemie II, 241.

Man lässt dasselbe in eine dickwandige Flasche laufen, welche wenig über dem Boden mit einer Abflussvorrichtung versehen und deren obere Oeffnung mit einem Trichter verschlossen ist. Nach dem Einfüllen des Quecksilbers giesst man durch den Trichter etwas concentrirte Schwefelsäure ein, so dass das Quecksilber unter einer Schicht von concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt und dadurch stets trocken und frei von allen Verunreinigungen gehalten wird, die bei gewöhnlicher Temperatur in die Schwefelsäure übergehen.

4. *Methode von Marx-Trommsdorff.*

Kaliumnitratlösung von bestimmtem Gehalt.

Man löst 1,871 g reines, trockenes Kaliumnitrat (Salpeterpulver) in 1 Liter destillirten Wassers; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Salpetersäure (N_2O_5).

Titrirte Indigolösung.

Man verdünnt die unter den „Besonderen Reagentien zur qualitativen Prüfung“ Seite 336 beschriebene Indigolösung so weit mit destillirtem Wasser, dass dieselbe anfängt, in 12 bis 15 mm dicken Schichten durchsichtig zu werden. Darauf vermischt man genau 1 ccm der soeben erwähnten Kaliumnitratlösung mit 24 ccm destillirten Wassers, versetzt das Gemisch schnell mit 50 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und ermittelt in der bei der Methode von Marx-Trommsdorff beschriebenen Weise die Anzahl Cubikcentimeter Indigolösung, welche erforderlich ist, um der heissen Flüssigkeit eine grünlich blaue Färbung zu ertheilen. Man wiederholt den Versuch mit Gemischen aus 2 ccm der Salpeterlösung und 23 ccm Wasser, wie aus 3 ccm der Salpeterlösung und 22 ccm Wasser; man muss dabei genau die doppelte und dreifache Menge Indigolösung verbrauchen. Man wählt eine solche Concentration, dass 6 bis 8 ccm der Indigolösung 1 mg Salpetersäure (N_2O_5) entsprechen.

Concentrirte Schwefelsäure.

Man wendet wie bei der Methode von Crum-Lunge reine, concentrirte Schwefelsäure an, welche frei von jeder Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure ist.

XVIII. Bestimmung der gesammten Kohlensäure.

Calciumhydrat.

Man stellt dasselbe dar, indem man nach und nach zu gut gebranntem weissem Marmor so viel Wasser bringt, dass derselbe zu einem feinen, auf Zusatz weiterer Mengen von Wasser sich nicht mehr erhitzenden, weissen Pulver zerfällt.

Kalilauge zum Beschicken der Kaliapparate.

Man wendet Kalilauge von 1,27 bis 1,3 Volumgewicht an, welche 28,5 bis 31 Procent Kaliumhydrat enthält.

Kaliumhydrat zum Beschicken der Absorptionsrohre.

Man wendet gröblich gepulvertes, käufliches Kaliumhydrat an.

Calciumchlorid zum Beschicken der U-Röhren *C*, *D* und *F*.

Man wendet weisses, poröses Calciumchlorid ($CaCl_2 + 2H_2O$) an, welches durch Eindampfen einer reinen Chlorcalciumlösung und gelindes Glühen des Rückstandes, bezw. längeres Erhitzen desselben auf circa 200° dargestellt worden ist und im Handel unter dem Namen „Calcium chloratum siccum“ geht.

Kupfervitriolbimsstein zum Füllen des U-Rohres *E*.

Die Bereitung desselben ist bereits Seite 216 beschrieben.

XIX. Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure.

(Nach *Pettenkofer*.)

Titrirte Oxalsäurelösung.

Man löst 2,864 g reine, trockene Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) in 1 Liter destillirten Wassers. 1 ccm dieser Lösung fällt dieselbe Menge Kalk wie 1 mg Kohlensäure.

Titrirtes Kalkwasser.

Man wendet dasselbe Kalkwasser wie für die qualitative Prüfung auf Kohlensäure an.

Zur Feststellung des Titers versetzt man 45 ccm Kalkwasser mit einer geringen Menge empfindlicher Lackmustinctur und lässt darauf aus einer Bürette so lange von der soeben erwähnten Oxalsäurelösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Lösung in eine

rothe verwandelt wird und der zuerst bläulich erscheinende Niederschlag mit fast weisser Farbe zu Tage tritt. Der Versuch wird in einem Kölbchen vorgenommen, welches man beim Umschütteln mit dem Daumen verschliesst.

XXI. Bestimmung der Phosphorsäure.

Molybdänsäurelösung.

Die Bereitung der erforderlichen Molybdänsäurelösung ist bereits bei der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure S. 228 erörtert worden.

Ammoniumnitrat.

Man wendet reines, käufliches Ammoniumnitrat an, welches sich, in einer Platinschale erhitzt, zersetzt und verflüchtigt, ohne einen glühbeständigen Rückstand zu hinterlassen.

a) Wägen der Phosphorsäure als Ammoniumphosphomolybdat.

Die dazu weiter erforderlichen Agentien sind bereits bei der Beschreibung der Methode erörtert.

b) Wägen der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Die dazu weiter erforderlichen Agentien sind bereits bei der Beschreibung der Methode erörtert.

c) Titriren der Phosphorsäure in der essigsauren Auflösung des Ammoniummagnesiumphosphatniederschlages mittelst Uranylacetats.

Essigsäure.

Man wendet etwa 30 procentige, reine Essigsäure an, welche sich beim Verdampfen verflüchtigt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und frei von Salzsäure sowie Schwefelsäure ist.

Titrirte Uranlösung.

Man löst 10 bis 15 g gelbes Uranoxydnatron in Essigsäure, filtrirt die Lösung und verdünnt mit destillirtem Wasser zu 1 Liter.

Zur Feststellung des Titers dieser Lösung stellt man sich zunächst eine Phosphorsäurelösung von bestimmtem Gehalt dar. Man löst zu diesem Zwecke 5,043 g reines, nicht verwittertes, zerriebenes und durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem hygroskopischen Wasser befreites Natriumphosphat ($Na_2 HPO_4 + 12 aq.$) in 1 Liter destillirten Wassers; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg Phosphorsäure (P_2O_5).

20 ccm dieser Lösung werden mit 5 bis 6 ccm Essigsäure (29- bis 30procentiger) und etwa dem gleichen Volum destillirten Wassers versetzt. Man erhitzt das Gemisch in einem Becherglase auf 60 bis 80° C. und lässt darauf aus einer Bürette von der Uranlösung hinzufliessen, bis ein Tropfen der Versuchsflüssigkeit, auf einem weissen Porzellanteller mit einem Tropfen stark verdünnter Kaliumferrocyanidlösung (gelber Blutlaugensalzlösung) zusammengebracht, eine schwache Bräunung hervorruft. Man muss Acht geben, dass der zu prüfende Tropfen nicht Antheile der Fällung enthalte und daher dem gebildeten Niederschlage einige Minuten Zeit geben, sich abzusetzen. Man verdünnt die Uranlösung, bis 1 ccm derselben 2 ccm der obigen Phosphorsäurelösung entspricht, also 2 mg Phosphorsäure (P_2O_5) anzeigt.

XXII. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Natriumcarbonat- und Natriumhydratlösung.

Man wendet die bei der Bestimmung des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong gebrauchten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrat an.

1/10 normale Jodlösung.

Man trockne käufliches, reines, sublimirtes Jod längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure. Enthält dasselbe Chlor, so muss es vorher nochmals sublimirt werden. Man vermischt es zu diesem Zwecke mit einem Viertel seines Gewichtes Kaliumjodid und führt die Sublimation zwischen zwei grossen Uhrgläsern aus, von denen man das untere auf eine heisse Eisenplatte stellt.

Man bringt 12,7 g reines, trockenes Jod in eine Literflasche, fügt eine Lösung von 20 g reinem Kaliumjodid in 200 ccm Wasser hinzu und verdünnt mit destillirtem Wasser zum Liter, sobald sich alles Jod gelöst hat.

$^1/_{10}$ normale Natriumarsenitlösung (arsenigsaure Natriumlösung).

Man bringt 4,95 g rein weisse, sublimirte, arsenige Säure (As_2O_3) in eine Kochflasche, setzt 200 ccm destillirtes Wasser und 10 bis 12 g reines, krystallisirtes Natriumcarbonat hinzu und erhitzt längere Zeit bis zum gelinden Kochen. Erst dann beginnt eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure; das anfangs schwimmende Pulver sinkt unter und der pulverige Antheil vermindert sich zusehends. Man fügt noch einmal 12 g krystallisirte Soda hinzu, im Ganzen also 20 bis 25 g, und kocht bis zur vollständigen Lösung unter Ersatz des verdampften Wassers. Schliesslich lässt man erkalten, verdünnt mit kaltem destillirtem Wasser, filtrirt in eine Literflasche und füllt diese bis zur Marke an, indem man mit dem hierzu noch erforderlichen destillirten Wasser das Filter vollständig auslaugt.

Man verdünnt nun 20 ccm der obigen Natriumarsenitlösung mit dem dreifachen Volum destillirten Wassers, versetzt mit Stärkelösung und lässt $^1/_{10}$ normale Jodlösung bis zur deutlichen Bläuung der Versuchsflüssigkeit hinzufliessen. Wenn die erwähnten titrirten Lösungen sorgfältig und mit Hülfe von reinem Jod und reiner arseniger Säure bereitet worden sind, muss man hierzu genau 20 ccm gebrauchen.

Nitroprussidnatriumlösung.

Die Bereitung derselben ist bereits Seite 234 bei der Beschreibung der Methode angegeben worden.

XXIII. Bestimmung der organischen Substanzen.

1. Bestimmung der reducirenden Einwirkung der im Wasser vorhandenen organischen Substanzen auf Kaliumpermanganat. (Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers.)

a) Methode von Kubel.

$^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung.

Man löst 0,63 g reine krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) in 1 Liter destillirten Wassers oder verdünnt 100 ccm der S. 345 beschriebenen, zu der Kalkbestimmung gebrauchten, $^1/_{10}$ normalen Oxalsäurelösung zu 1000 ccm.

Verdünnte Kaliumpermanganatlösung, mit $^1/_{100}$ normaler Oxalsäurelösung titrirt.

Man löst 0,32 bis 0,34 g käufliches, krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter reinsten destillirten Wassers.

Zur Feststellung des Titers dieser Lösung werden 100 ccm reines destillirtes Wasser in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit weitem Halse mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Darauf lässt man aus einer Chamäleonbürette 3 bis 4 ccm der verdünnten Chamäleonlösung hinzufliessen, kocht 10 Minuten, entfernt vom Feuer und fügt aus einer Bürette 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung hinzu. Schliesslich wird die farblos gewordene Flüssigkeit mit der verdünnten Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter entsprechen 6,3 mg Oxalsäure, welche sich in 10 ccm der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung gelöst befinden, und enthalten genau 3,16 mg Kaliumpermanganat oder 0,8 mg für die Oxydation verfügbaren Sauerstoffs, welche zu der Umwandlung der obigen 6,3 mg Oxalsäure in Kohlensäure erforderlich sind.

b) Methode von Schulze.

Man wendet bei dieser Methode dieselbe $^1/_{100}$ normale Oxalsäurelösung und dieselbe damit titrirte Chamäleonlösung wie bei der Methode von Kubel an.

Natriumhydratlösung.

Man wendet, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks nach Frankland und Armstrong, eine Natriumhydratlösung an, welche durch Auflösen von 1 Theil Natriumhydrat (aus Natrium) in 2 Theilen destillirten Wassers erhalten wird.

2. Bestimmung des durch eine alkalische Kaliummanganatlösung aus den stickstoffhaltigen organischen Substanzen des Wassers abspaltbaren Ammoniaks. (Bestimmung des Albuminoidammoniaks.)

(Nach Wanklyn, Chapman und Smith.)

Alkalische Kaliummanganatlösung.

200 g reines, käufliches Kaliumhydrat und 8 g käufliches, krystallisirtes Kaliumpermanganat werden in 1 Liter destillirten

Wassers gelöst. Man bringt die Lösung in eine grosse Retorte und destillirt möglichst schnell 200 bis 250 ccm Wasser daraus ab. Etwa vorhandene Spuren von Ammoniak bezw. stickstoffhaltigen organischen Substanzen werden dadurch ausgetrieben bezw. zerstört. Man lässt die concentrirte Flüssigkeit an einem ammoniakfreien Orte erkalten, füllt mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zum Liter auf und bewahrt die Lösung in Flaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln auf.

Die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks wird mit Hülfe der Seite 346 beschriebenen Lösungen ausgeführt.

3. Bestimmung des Kohlenstoffs in den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen des Wassers.

(Nach Wolff-Degener-Herzfeld.)

Kaliumbichromat.

Man wendet reines, käufliches Kaliumbichromat an, welches vor dem Versuch zu pulvern ist.

Concentrirte Schwefelsäure.

Man wendet reine, concentrirte Schwefelsäure an, welche zumal frei von jeder Spur organischer Substanz sein muss. Nur die noch völlig farblose, reine, concentrirte Schwefelsäure entspricht dieser Anforderung.

Kalilauge zum Füllen der Liebig'schen Kaliapparate.

Man wendet Kalilauge von 1,27 bis 1,3 Volumgewicht an, welche 28,5 bis 31 Procent Kaliumhydrat enthält.

Kaliumhydrat zum Beschicken der Absorptionsrohre.

Man wendet käufliches, gröblich gepulvertes Kaliumhydrat an.

Calciumchlorid zum Füllen der U-Rohre *C* und *E*.

Man wendet weisses, poröses Calciumchlorid ($CaCl_2 + 2H_2O$) an, welches durch Eindampfen einer reinen Chlorcalciumlösung und Erhitzen des Rückstandes auf ca. 200° dargestellt worden ist und im Handel unter dem Namen „Calcium chloratum siccum“ geht.

Metallisches Antimon zum Füllen des U-Rohres *D*.

Man wendet reines, käufliches, metallisches Antimon an, welches vor dem Versuch gröblich gepulvert wird.

Königswasser zum Abätzen des Antimons.

Man mischt 1 Theil reine Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht mit 4 Theilen reiner Salzsäure von 1,10 Volumgewicht.

4. Bestimmung des Stickstoffs in den in dem Abdampfrückstand des Wassers vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen.

Wässerige Lösung von schwefliger Säure.

Man bereitet dieselbe, indem man Schwefligsäureanhydrid, aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen oder durch Eintropfen käuflicher Natriumbisulfitlösung in verdünnte, erhitzte Schwefelsäure entwickelt, bis zur Sättigung in kalt gehaltenes destillirtes Wasser leitet.

Eisenchloridlösung.

Man löst 1 Theil reinen, käuflichen, krystallisirten Eisenchlorids ($Fe_2Cl_6 + 12H_2O$) in 5 Theilen destillirten Wassers.

Natriumsulfit.

Man wendet eine kleine Menge reines, käufliches, krystallisirtes Natriumsulfit an.

Natronkalk.

Man wendet reinen, käuflichen Natronkalk an, welcher vollständig frei von Ammoniak und Salpetersäure ist und, mit überschüssigem Zucker gemischt, beim Glühen selbst nicht Spuren von Ammoniak entwickeln darf.

XIV. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Die zur Ausführung der verschiedenen Methoden der Sauerstoffbestimmung nothwendigen Reagentien und titrirten Lösungen sind sämmtlich bereits bei der Beschreibung der Methoden ausführlich erörtert worden.

Wir haben zur Absorption des Sauerstoffs aus der im Eudiometer aufgefangenen, aus dem Wasser ausgetriebenen Luft, S. 284, concentrirte Pyrogallussäurelösung und 30procentige Kalilauge vorgeschrieben, welcher Reagentien wir uns bislang mit Erfolg zu dem bezeichneten Zweck bedient haben.

Wir bemerken jedoch ergänzend, dass W. Hempel[1]), welcher sich vielfach mit Sauerstoffbestimmungen beschäftigt hat, für die Absorption des Sauerstoffs eine 25procentige Pyrogallussäurelösung empfiehlt und auf 1 Raumtheil derselben 6 Raumtheile einer 60procentigen Kalilauge in Anwendung bringt. Hempel hebt rühmend hervor, dass bei Innehaltung dieser Verhältnisse eine Entwickelung von Kohlenoxyd bei der Oxydation der Pyrogallussäure niemals stattfinde.

XXV. Bestimmung der Färbung.

Caramellösung.

Man löst 1 g reinen Rohrzucker in 40 bis 50 ccm destillirten Wassers, fügt 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. : 3 Vol.) hinzu und kocht 10 Minuten. Darauf setzt man 1 ccm Natronlauge (1 Theil Natriumhydrat in 2 Theilen Wasser gelöst) hinzu und erhält die Flüssigkeit nochmals 10 bis 12 Minuten im Sieden. Man lässt erkalten und füllt die erhaltene tief braune Lösung zum Liter auf.

XXVII. Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink.

Die zur Ausführung dieser Bestimmungen erforderlichen Reagentien und titrirten Lösungen sind sämmtlich bereits bei der Beschreibung der einzelnen Methoden erörtert worden.

---

1) W. Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1880. Seite 45.

Bemerkung zu dem Verschluss der Büretten.

Die Anwendung von Quetschhähnen zum Verschliessen der Büretten ist mit dem Uebelstande verknüpft, dass die Gummischläuche an den zusammengepressten Stellen häufig fest zusammenkleben und dadurch nach kurzer Zeit unbrauchbar werden. Statt der Quetschhähne wendet man zweckmässig die folgende Vorrichtung an:

Man bringt in dem Gummischlauche zwischen dem unteren Ende der Bürette und dem Abflussröhrchen ein an beiden Enden rund geschmolzenes Stückchen Glasstab von etwa 15 mm Länge an; der Gummischlauch wird dadurch vollständig abgeschlossen. Soll nun die Flüssigkeit abfliessen, so drückt man den Gummischlauch mit zwei Fingern zur Seite; man kann durch stärkeres oder geringeres Drücken eine weitere oder engere freie Rinne erzielen und dadurch das Abfliessen der titrirten Lösungen noch besser als mit Hülfe eines Quetschhahnes reguliren.

VI.

Geeigneter Ausdruck der analytischen Ergebnisse. Zusammenstellung und Berechnung derselben.

Ausdruck der analytischen Resultate.

Die Ergebnisse der chemischen Wasseranalyse werden in verschiedener Weise zum Ausdruck gebracht. Manche Analytiker beziehen die durch die Analyse festgestellten Werthe auf 10 000 Theile, andere auf 100 000 Theile und wieder andere auf 1 000 000 Theile Wasser.

Wir übersetzen diese Verhältnisszahlen, um sie anschaulicher zu machen, in die üblichen Maasse und Gewichte.

Wenn man die analytischen Resultate stets auf 1 Liter Wasser bezieht, so erhält der soeben angeführte Satz die folgende Fassung

Manche Analytiker geben an, wie viel Decigramme von einer durch die Analyse ermittelten Substanz sich in 1 Liter Wasser befinden, andere, wie viel Centigramme der betreffenden Substanz in 1 Liter Wasser vorkommen, und wieder andere, wie viel Milligramme von der bestimmten Substanz in 1 Liter Wasser enthalten sind.

Geht man dagegen bei der Darlegung der analytischen Ergebnisse unter allen Umständen von dem Milligramm als Gewichtseinheit aus, so lautet der obige Satz, wie folgt:

Manche Analytiker geben an, wie viel Milligramme von einer durch die Analyse ermittelten Substanz in 10 ccm Wasser vorkommen, andere, wie viel Milligramme von der betreffenden Substanz in 100 ccm Wasser vorhanden sind, und wieder andere, wie viel Milligramme von der bestimmten Substanz sich in 1 Liter Wasser vorfinden.

Da es sich in allen drei Fällen immer nur darum handelt, ein und dasselbe Verhältniss der nämlichen Zahlen zu einander in verschiedener Weise zum Ausdruck zu bringen, so ist es für den Eingeweihten völlig gleichgültig, ob man die eine oder andere Form wählt. Gleichwohl lassen sich gewichtige Gründe für eine dieser Formen und gegen die beiden anderen geltend machen.

Um diese zu verstehen, muss man sich daran erinnern, dass die Ergebnisse der Wasseranalyse durchaus nicht ausschliesslich für Chemiker und chemische Sachverständige von Interesse sind, sondern vielmehr auch Behörden, in denen chemische Sachverständige nicht sitzen, und ausserdem dem grossen Publicum als Unterlagen für die Beurtheilung der Wasserbeschaffenheit unterbreitet werden.

Aus diesem Grunde hat man als Ausdruck der analytischen Ergebnisse eine Form zu wählen, bei welcher selbst der Schein von Unsicherheit möglichst vermieden wird. Es ist mithin im höchsten Grade erwünscht, dass diejenige Grösse, von welcher man bei den obigen Verhältnisszahlen als Einheit ausgeht, ohne allzugrosse Schwierigkeiten sicher festgestellt werden kann und dass nicht unter Umständen mehrere oder gar eine grössere Anzahl dieser Einheiten in die unvermeidlichen Fehlergrenzen der angewandten analytischen Methoden fallen.

In vereinzelten Fällen z. B. bei den colorimetrischen Bestimmungen des Ammoniaks, der salpetrigen Säure u. s. f. können wir bereits in einer relativ kleinen Menge, z. B. in 100 ccm Wasser, 1 Milliontheil und weniger der betreffenden Verbindung mit grosser Sicherheit, ja aus früher erläuterten Gründen genauer als grössere Mengen der nämlichen Substanz bestimmen. Abgesehen von diesen und wenig ähnlichen Fällen ist aber auch von einem sorgfältigen Wasseranalytiker im Allgemeinen nur zu verlangen, dass die absolute Genauigkeit seiner Analysen sich bis auf 1 Milligramm der dem Versuch unterworfenen, zu bestimmenden Substanz erstrecke. Die unvermeidlichen Unvollkommenheiten unserer Methoden und Instrumente verhindern in der Regel die zuverlässige Ermittelung noch kleinerer absoluter Gewichtsmengen.

Wenn man bei der Wasseranalyse die Genauigkeit bis zur sicheren Bestimmung von 1 Theil irgend einer Substanz in 1 000 000 Theilen Wasser treiben will, so wird man in der Mehrzahl der Fälle zu einem einzigen Versuche 1 Liter Wasser verwenden müssen. Das verbietet sich indessen, sobald es sich um die Ausführung vieler Bestimmungen in einer grossen Anzahl von Wässern handelt.

Wenn man diesen praktisch recht erheblichen Uebelstand vermeiden will, so muss man unter Bedingungen arbeiten, wie sie in diesem Werke vorausgesetzt sind, d. h. zu einem einzelnen Versuch möglichst nur 100 ccm Wasser verwenden. Die Genauigkeit der Analyse reicht dann aber sicher und allgemein nur bis zu 1 mg in 100 ccm, bezw. 1 Theil in 100 000 Theilen Wasser.

Werden die zuletzt erläuterten Bedingungen festgehalten und die analytischen Ergebnisse trotzdem in auf 1 Liter Wasser bezogenen Milligrammen ausgedrückt, so ereignet es sich des Oefteren, dass die von zwei verschiedenen, durchaus zuverlässigen Analytikern bei der Bestimmung ein und derselben Substanz mit Hülfe der nämlichen Methode erhaltenen Resultate um mehrere Milligramme von einander abweichen. Dem einen von uns sind wiederholt von Behörden bezügliche Gutachten mit dem Ersuchen um Aufklärung zugestellt worden, welche aus den soeben angeführten Gründen beanstandet waren.

Wenn nun bei der Wasseranalyse einerseits 1 Theil irgend einer Substanz sicher und allgemein nicht ohne Weiteres in 1 000 000 Theilen Wasser zu bestimmen ist, so lässt sich doch, wie aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, andererseits die Genauigkeit ohne Mühe weiter als bis zur Ermittelung von 1 Theile irgend einer Substanz in 10 000 Theilen Wasser treiben.

Aus den soeben erörterten Gründen haben wir das dazwischen liegende Verhältniss gewählt und in diesem Werke alle analytischen Ergebnisse auf 100 000 Theile Wasser bezogen.

Man hat des Oefteren geltend gemacht, es sei deshalb zweckmässig, Milligramme im Liter zu bestimmen, weil die Vorstellung von diesem Gewicht und diesem Maasse sich im Volksbewusstsein bereits eingebürgert habe.

Die von uns gewählte Form des Ausdruckes der analytischen Ergebnisse schliesst indessen diese Art der Anschauung keineswegs aus. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass Theile in 100 000 Theilen Milligramme in 100 ccm oder Centigramme im Liter bedeuten. Ueberdies ist für diejenigen, welche sich an Milligramme im Liter gewöhnt haben, nichts leichter, als Theile in 100 000 Theilen in Milligramme im Liter umzurechnen; sie brauchen zu dem Ende bei den analytischen Zahlen das Komma nur um eine Stelle nach rechts zu verrücken.

Die in Wasser gelösten Gase pflegt man allgemein als Cubikcentimeter in 1 Liter Wasser zu bestimmen.

Zusammenstellung und Berechnung der analytischen Ergebnisse.

Bei der Wasseranalyse werden in der Regel die Metalle als Metalloxyde, die Alkalimetalle jedoch als Alkalimetallchloride, die sauerstoffhaltigen Säuren als Säureanhydride und das Chlor in den Chloriden als solches bestimmt. Die in dem Wasser sich findenden Metalle und Säuren kommen allgemein darin mit einander verbunden als Salze, das Kalium indessen entgegen der obigen Voraussetzung nur selten an Chlor gebunden vor.

Gewöhnlich nimmt man davon Abstand, die gefundenen Säuren und Basen zu Salzen zusammenzustellen. Soll dies gleichwohl geschehen, so pflegt man dabei so vorzugehen, dass man das gefundene Chlor an Alkalimetalle bindet, den Rest der letzteren als Sulfate berechnet und die übrig bleibende Schwefelsäure als Calcium- oder Magnesiumsulfat in Rechnung bringt. Die durch Schwefelsäure nicht gebundenen Mengen der Metalle Calcium und Magnesium kommen als Carbonate in dem Wasser vor. Ist kein Chlor oder keine Schwefelsäure vorhanden, oder reicht die Menge des Chlors und der Schwefelsäure zur Sättigung der gefundenen Alkalimetalle nicht aus, so sind auch diese als Carbonate zu berechnen. Kieselsäure, Eisen und Aluminium sind in den natürlichen Wässern in der Regel in so geringer Menge vorhanden, dass man dieselben bei der Zusammenstellung der Analysen vernachlässigen darf; man führt die Kieselsäure gewöhnlich als solche, das Eisen und Aluminium zusammen als Eisenoxyd und Thonerde auf. Die salpetrige Säure kommt mit Ammoniak, vielleicht auch mit organischen Basen verbunden in dem Wasser vor; die geringen Mengen dieser Säure, welche sich zuweilen in den natürlichen Wässern finden, bedürfen bei der Zusammenstellung keiner Berücksichtigung. Die Salpetersäure nahm man bisher an Ammoniak, die darüber restirende an Calcium oder Magnesium gebunden an; wir werden weiter unten zeigen, dass der zweite Theil dieser Annahme, welcher sicher vollständig begründet bei reinen, von ungehörigen Zuflüssen freien natürlichen Wässern ist, bei durch organische Substanzen verunreinigten Wässern nicht zutrifft.

Wir theilen hierunter die Ergebnisse der vollständigen Analyse von vier natürlichen Wässern mit. Die dabei ausgeführten einzelnen Bestimmungen haben bei der Erläuterung der Methoden als Beispiele gedient.

In 100 000 Theilen Wasser sind gefunden worden:

I.

	Feste Rückstände bei 180° getrocknet	Feste Rückstände geglüht	Kaliumchlorid Ka Cl	Natriumchlorid Na Cl	Kalk Ca O gewichtsanalytisch	Magnesia Mg O gewichtsanalytisch	Ammoniak H_3N nach Miller
Wasser Nr. I. . . .	181,00	161 00	22,30	33,40	43,23	3,46	0,44
„ „ II. . . .	20,72	15,52	0,38	4,38	6,38	—	0,004
„ „ III. . . .	76,52	65,22	8,05	8,83	22,62	1,51	—
„ „ IV. . . .	36,40	29,20	1,67	5,20	11,92	—	0,18

	Eisenoxyd und Thonerde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Kieselsäure SiO_2	Chlor Cl nach Mohr	Schwefelsäure SO_3 gewichtsanalytisch	Salpetersäure N_2O_5 nach Marx-Trommsdorff	Salpetrige Säure N_2O_3	Freie u. halbgebundene Kohlensäure CO_2
Wasser Nr. I. . . .	0,6	3,7	20,59	43,14	10,44	—	24,3
„ „ II. . . .	0,3	1,3	2,48	—	—	Spuren	4,8
„ „ III. . . .	—	0,8	5,32	26,20	5,62	Spuren	11,1
„ „ IV. . . .	0,4	1,2	3,19	3,20	—	—	8,7

II.

Deutsche Härtegrade nach Clark.

	Gesammthärte	Bleibende Härte	Vorübergehende Härte
Wasser Nr. I. . . .	46,75	21,52	25,23
„ „ II. . . .	6,17	1,90	4,27
„ „ III. . . .	25,12	15,00	10,12
„ „ IV. . . .	11,56	3,24	8,32

III.

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100 000 Theilen Wasser waren erforderlich nach Kubel:

Wasser Nr. I. 3,03 Thle Kaliumpermanganat od. 0,77 Thl. Sauerstoff.
„ „ II. 1,43 „ „ „ 0,36 „ „
„ „ III. 1,48 „ „ „ 0,37 „ „
„ „ IV. 1,96 „ „ „ 0,49 „ „

Die einzelnen Resultate sind im Folgenden in der oben angegebenen Weise zusammengestellt, die durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure ist als Calciumnitrat und erst das durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht gesättigte Calciumoxyd als Calciumcarbonat berechnet:

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Wasser Nr. I	Wasser Nr. II.	Wasser Nr. III.	Wasser Nr. IV.
Natriumchlorid $NaCl$	33,40	4,09	8,82	5,25
Natriumcarbonat Na_2CO_3	—	0,25	—	—
Kaliumchlorid $KaCl$	0,67	—	—	—
Kaliumsulfat Ka_2SO_4	25,33	—	9,41	1,89
Kaliumcarbonat Ka_2CO_3	—	0,33	—	—
Ammoniumnitrat $(H_4N)NO_3$ . . .	2,07	—	—	—
Calciumsulfat $CaSO_4$	53,53	—	37,18	3,96
Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$	13,74	—	8,53	—
Calciumcarbonat $CaCO_3$	29,46	11,39	7,86	18,37
Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ . . .	7,26	—	3,17	—
Eisenoxyd u. Thonerde $Fe_2O_3+Al_2O_3$	0,60	0,30	—	0,40
Kieselsäure SiO_2	3,70	1,30	0,80	1,20
Summa . . .	169,76	17,66	75,77	31,07

Der verhältnissmässig hohe Kieselsäuregehalt dieser Wässer, namentlich der des Wassers Nr. I., rührt von äusserst fein vertheilten thonigen Trübungen her, welche weder durch Absetzenlassen noch durch Filtriren vollständig zu entfernen waren und daher als Kieselsäure gefunden wurden.

Der bei der Berechnung in keiner Weise ins Gewicht fallende Ammoniakgehalt des Wassers Nr. IV. ist vernachlässigt worden.

Die Atomgewichte der bei der Untersuchung gewöhnlicher Wässer häufig in Frage kommenden Elemente sind abgerundet die folgenden:

Aluminium	Al	=	27,0	Magnesium	Mg	=	24,0
Calcium	Ca	=	40,0	Natrium	Na	=	23,0
Chlor	Cl	=	35,5	Sauerstoff	O	=	16,0
Eisen	Fe	=	56,0	Silicium	Si	=	28,0
Kalium	Ka	=	39,0	Stickstoff	N	=	14,0
Kohlenstoff	C	=	12,0	Wasserstoff	H	=	1,0

Die obige Zusammenstellung trifft bei der Mehrzahl der Wässer, welche dem Untergrunde namentlich stark bevölkerter Orte entstammen, nicht in allen Punkten zu; eine allgemeine, jeder Eventualität Rechnung tragende Vorschrift zur Berechnung der Analysen giebt es aber nicht und kann es der Natur der Sache nach nicht geben. Wir werden daher im Folgenden nicht sowohl versuchen, die vorstehende, trotz dieser Mängel im Allgemeinen gute Vorschrift zu verbessern, als vielmehr uns bemühen, an Beispielen die Gründe zu entwickeln, welche die Existenz bestimmter Verbindungen in den natürlichen Wässern andeuten, um so die Verhältnisse klarer zu stellen, unter welchen eine modificirte Berechnungsweise eintreten muss.

Wenn die Voraussetzungen, welche die oben angeführte Zusammenstellung rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss die Gesammtmenge der fixen Basen und des Ammoniaks, welche zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure erforderlich sind, in dem ausgekochten Wasser vorhanden sein und in ganz bestimmter Beziehung zu der durch den Versuch ermittelten bleibenden Härte des Wassers stehen.

Berücksichtigt man die längst bekannte[1]) Thatsache, dass sich Calciumbicarbonat durch Kochen nicht vollständig abscheiden lässt, dass selbst nach Austreibung aller sogenannten halbgebundenen Kohlensäure noch 3,5 Theile Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser gelöst bleiben, welche somit 2 deutsche Grade von der bleibenden Härte jedes ursprünglich Calciumbicarbonat enthaltenden Wassers ausmachen sollten, so muss sich, immer unter der Annahme, dass die oben bezeichnete Gruppirung der einzelnen Bestandtheile die richtige sei, die bleibende Härte eines Wassers leicht berechnen lassen, wenn der Gehalt desselben an Alkalien,

[1]) A. W. Hofmann, Journ. of the chem. soc. 1852, IV. XVI, 381. Birnbaum, Die Brunnenwässer der Stadt Carlsruhe S. 8.

Ammoniak, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bekannt ist.

Diese Rechnung ist bei den obigen vier Beispielen ausgeführt worden und sind die berechneten und direct gefundenen Werthe zum Vergleiche neben einander gestellt. Bei Wasser Nr. I. hat man die durch Seifelösung bestimmte bleibende Härte durch die Kalk- und Magnesiabestimmung in dem ausgekochten Wasser controlirt und richtig befunden; die bleibende Härte der übrigen drei Wässer ist wiederholt und übereinstimmend mit Hülfe derselben Seifelösung ermittelt worden.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I.	28,73	21,52
„ „ II.	2,00	1,90
„ „ III.	20,21	15,00
„ „ IV.	3,63	3,20

Nur bei Wasser Nr. II. und IV., von denen Nr. II. weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, Nr. IV. nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthält, ergiebt sich zwischen beiden Werthen eine genügende Uebereinstimmung. Die bei den stärker verunreinigten Wässern Nr. I. und III. durch Rechnung erhaltenen Zahlen sind dagegen durchaus abweichende und ganz abnorme.

Dieselben zeigen unzweifelhaft, dass bei diesen Wässern die vorhandenen fixen Basen und das Ammoniak zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Säuren nicht ausreichen. Da indessen sowohl die ursprünglichen, wie die ausgekochten Wässer vollständig neutral reagirten, so gelangt man ungezwungen zu der Annahme, dass der durch die Analyse festgestellte Ueberschuss von Säuren an organische Basen gebunden sein muss.

Welche Säure aber mit letzteren in Verbindung vorhanden ist, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden; man kann in Bezug hierauf nur mehr oder weniger begründete Vermuthungen hegen.

Die Ansicht, welche wir uns aus den angestellten Versuchen und vorliegenden bezüglichen Beobachtungen gebildet haben, ist die folgende:

Bei der durch Mikroorganismen eingeleiteten Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen entsteht Ammoniak und ausserdem bilden sich basische organische Verbindungen in grösserer Anzahl, wie ein Blick auf die Seite 19 aufgeführten Fäulnissproducte zeigt. Die Salpetersäuregährungen setzen ein, sobald Sauerstoff in reichlicher Menge hinzutritt. Voraussichtlich werden daher zunächst zumal Verbindungen der Salpetersäure mit Ammoniak sowie organischen Basen entstehen und, wenn die betreffenden Fermentationen im Boden ablaufen, auch in das Grundwasser übergehen. Mineralverbindungen von basischem Charakter wirken bei den Salpetersäuregährungen wahrscheinlich besonders dadurch förderlich, dass sie, längere Berührung vorausgesetzt, basische stickstoffhaltige organische Substanzen aus der Verbindung mit Salpetersäure in Freiheit setzen, und so der vereinigten oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Salpetersäurebacillen preisgeben. Je nachdem dieser Process zur Zeit des Auslaugens mehr oder weniger vorgeschritten ist, wird die Salpetersäure, an grössere oder geringere Mengen einerseits von stickstoffhaltigen organischen Stoffen basischer Natur und andererseits von Metallen (Calcium) gebunden, in das Wasser übertreten. Es ist nicht wahrscheinlich, dass Nitrate mit organischer Basis sich in stark verdünnter Lösung mit Calciumbicarbonat schnell zu Calciumnitrat umsetzen. Trifft diese Voraussetzung aber zu, so darf man die in verunreinigten Wässern durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure keineswegs ohne Weiteres als Calciumnitrat berechnen.

Vernachlässigt man bei der Berechnung der bleibenden Härte die Salpetersäure und das Ammoniak, so erhält man Zahlen, welche sich in folgender Weise mit den direct gefundenen Werthen vergleichen lassen:

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I.	24,04	21,52
„ „ II.	2,00	1,90
„ „ III.	17,31	15,00
„ „ IV.	3,63	3,20

Die berechneten Werthe sind bei Wasser Nr. I. und III. noch unbedeutend zu hoch. Es ist indessen fraglich, ob grössere Mengen vorhandenen Gypses oder Magnesiumsulfats nicht die Löslichkeit des Calciumcarbonats beeinträchtigen, so zwar, dass dadurch eine vollständigere Abscheidung der Erdalkalimetallcarbonate bei längerem Kochen bewirkt werde.

Allem Anschein nach sind vorhandene Sulfate nicht ganz ohne Einfluss auf die Löslichkeit des Calciumcarbonats. Wenn man bei der obigen Berechnung der bleibenden Härte, soweit die sulfathaltigen Wässer I. und III. in Betracht kommen, auch die Löslichkeit des Calciumcarbonats vernachlässigt, so stimmen die berechneten und gefundenen Werthe ebenso genau wie bei den Wässern II. und IV. überein, wie das die folgende Zusammenstellung ersehen lässt.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I.	22,04	21,52
„ „ II.	2,00	1,90
„ „ III.	15,31	15,00
„ „ IV.	3,63	3,20

Wir haben uns wiederholt durch den Versuch überzeugt, dass in reinen wie in stark mit organischen Substanzen verunreinigten Wässern kleine Mengen hinzugefügten Calciumnitrats sich ebenso genau wie kleine Mengen hinzugesetzten Calciumchlorids sofort durch eine entsprechende Erhöhung der bleibenden Härte zu erkennen geben. Wenn man daher in solchen Wässern einerseits die bleibende Härte bestimmt und dieselbe andererseits auf die im Vorstehenden erläuterte Weise aus den gefundenen Mengen von Alkalien, Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure berechnet, so ergiebt sich alsbald, ob und inwieweit die gefundene Salpetersäure an Metalle, in Sonderheit Calcium, gebunden in dem untersuchten Wasser angenommen werden darf.

Da diese Art der Salpetersäurebindung bei den Wässern I. und III., wie erläutert, ganz auszuschliessen ist, so hat man die in der Tabelle Seite 375 angeführten Mengen Calciumnitrat in Calciumcarbonat umzurechnen. Die durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Mengen Calciumcarbonat betragen demnach bei Wasser

Nr. I. nicht 29,46, sondern 37,84, bei Wasser Nr. III. nicht 7,86, sondern 13,06 Theile.

Wenn aber Nitrate mit metallischer Basis auch in dem ursprünglichen Wasser nicht vorhanden sind, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie sich bei dem Eindampfen durch Umsetzung bilden. Nimmt man an, dass diese Umsetzung eine vollständige sei, so ist durch die zuerst gemachte Zusammenstellung (Tabelle Seite 375) wenigstens die wirkliche Zusammensetzung der in dem Verdampfungsrückstande enthaltenen Mineralsubstanz gegeben. Aus der Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte des Verdampfungsrückstandes und dem aus den Resultaten der Analyse auf die zuerst angegebene Weise berechneten Gewichte der anorganischen Salze muss sich alsdann die Menge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen ergeben.

Wir haben bereits Seite 56 darauf hingewiesen, dass man auch diesen Weg bei der Bestimmung der im Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen unter Umständen einschlägt. Man erlangt dabei um so genauere Resultate, je geringer die Anzahl der im Abdampfrückstande vorhandenen Mineralsubstanzen ist, da unter diesen Umständen die bei der Bestimmung und Berechnung der einzelnen Mineralsalze gemachten kleinen Fehler nicht allzu sehr ins Gewicht fallen. Das ist weit mehr der Fall, wenn das untersuchte Wasser eine grössere Anzahl von Mineralverbindungen, namentlich Säuren, enthält. Wenn man in dem Abdampfrückstande die Kohlensäure nicht besonders bestimmt hat, was unbequem ist und noch am leichtesten nach der Seite 213 erläuterten Methode geschehen kann, so ergiebt sich bei allen stärker verunreinigten Wässern eine weitere Unsicherheit aus der Ungewissheit, ob die obige Gruppirung der Mineralsalze thatsächlich der Wirklichkeit entspricht. Es ist leicht verständlich, dass man eine grössere Menge Kohlensäure in Rechnung stellen müsste, wenn ein Theil der gefundenen Mineralsäuren (Salpetersäure) auch in dem Abdampfrückstande an organische Basen gebunden wäre.

Auf andere Fehlerquellen der soeben erläuterten Methode (unvollständiges Austreiben von Krystallwasser, partielle Zersetzung organischer Stoffe bei 180°) haben wir bereits Seite 56 aufmerksam gemacht.

Die erörterten Verhältnisse bedingen, dass man mit Hülfe der soeben erläuterten Differenzbestimmung im Allgemeinen ebenfalls nur annähernd genaue Resultate erhält.

Wir geben im Folgenden die auf diese Weise in den obigen vier Wässern bestimmten Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen:

1) Der Verdampfungsrückstand des Wassers Nr. I. beträgt 181,00 Gewichtstheile, es sind darin nach der obigen Zusammenstellung 169,76 Gewichtstheile anorganischer Salze enthalten; in 100 000 Theilen Wasser finden sich demnach 181,00 — 169,76 = 11,24 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

2) 100 000 Theile Wasser Nr. II. enthalten also 20,72 — 17,66 = 3,06 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

3) 100 000 Theile Wasser Nr. III. enthalten somit 76,52 — 75,77 = 0,75 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

4) 100 000 Theile Wasser Nr. IV. enthalten mithin 36,40 — 31,07 = 5,33 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

Aus den im Vorstehenden erläuterten Gründen darf man die für die Wässer II. und IV. so festgestellten Werthe als ziemlich genaue aussprechen, während die für die Wässer I. und III. ermittelten Zahlen der Wirklichkeit nur annähernd entsprechen werden.

Wir stellen hierunter die sich aus den obigen Differenzen ergebenden Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen den Gewichtsverlusten gegenüber, welche die bei 170 bis 180^0 getrockneten Abdampfrückstände der vier Wässer beim Glühen an der Luft erleiden.

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Nicht flüchtige organ. Stoffe aus der obigen Differenz	Glühverlust
Wasser Nr. I.	11,24	20,00
„ „ II.	3,06	5,20
„ „ III.	0,75	11,40
„ „ IV.	5,33	7,20

Wenn nun auch die in der ersten Columne angeführten Zahlen im Allgemeinen nur annähernde sind, so zeigt die obige Zusammenstellung doch unzweideutig, dass man aus dem Glühverlust durchaus nicht auf die Menge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen schliessen darf; namentlich, wenn in dem untersuchten Wasser, wie in den Wässern

Nr. I. und III., gleichzeitig Schwefelsäure und Salpetersäure, die durch verbrennende organische Stoffe zersetzt werden, in grösserer Menge vorkommen. Der zu hohe Glühverlust der Wässer Nr. II. und IV. ist durch geringe Mengen von Alkalimetallchloriden bedingt, welche sich bei der Verbrennungstemperatur der von den organischen Substanzen herrührenden Kohle verflüchtigt haben.

Die obigen Zahlen bestätigen die Seite 65 abgedruckten, auf die Ursachen des Glühverlustes bezüglichen Erläuterungen.

Wenn man auch annehmen darf, dass die grosse Mehrzahl der verunreinigten Wässer ihre bleibende Härte, so lange dieselbe hoch ist und 12 Härtegrade übersteigt, fast ausschliesslich gelösten Sulfaten des Calciums und Magnesiums verdankt und dass auch die niederen permanenten Härtegrade darin nur durch diese Salze und sehr geringe Mengen von Calciumcarbonat (bis 2 Theilen Kalk entsprechend) veranlasst werden, so kann man doch aus der bekannten bleibenden Härte durchaus nicht die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefelsäure erschliessen oder die gefundene Schwefelsäure, wie dies früher zuweilen geschehen ist, ausschliesslich als Calciumsulfat (Gyps) in Rechnung bringen; dies erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100 000 Theilen Wasser:

	Aus der bleibenden Härte berechnet, bei IV. nach Abzug von 2 Härtegraden für Calciumcarbonat	Gefunden
Wasser Nr. I.	30,7	43,1
" " II.	21,4	26,2
" " IV.	1,8	3,2

Wohl aber erlaubt die Differenz zwischen der so berechneten und wirklich gefundenen Schwefelsäuremenge in allen Fällen, wo nicht auch Nitrate der Erdalkalimetalle einen Theil der bleibenden Härte veranlassen — nach unseren bereits mitgetheilten Erfahrungen also bei der Mehrzahl der verunreinigten, selbst salpetersäurehaltigen Wässer —, einen berechtigten Schluss auf die Menge der vorhandenen Alkalimetallsulfate und speciell des Kaliumsulfats.

Diese Voraussetzung steht im Einklange mit der bisherigen Berechnungsweise, wonach das gefundene Chlor als Alkalimetallchlorid, der Rest der Alkalimetalle als Sulfate berechnet werden.

Die Rechnung selbst ist nur umgekehrt, da sie bei den Erdalkali metallsulfaten beginnt; sie wird durch folgende Zahlen gestützt:

Theile Kaliumsulfat in 100 000 Theilen Wasser:

	Aus der obigen Differenz berechnet	Aus dem nicht an Chlor gebundenen Kalium berechnet
Wasser Nr. I.	26,9	25,4
„ „ II.	10,4	9,4
„ „ IV.	2,1	1,9

Ein bedeutender Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der bleibenden Härte berechneten Schwefelsäuremenge, das heisst also ein bedeutender Gehalt an Kaliumsulfat, zeigt sich gewöhnlich nur bei stark verunreinigten Wässern; man darf daher eine grosse derartige Differenz rückschliessend als eines der Zeichen für die Verunreinigung des Wassers gelten lassen.

Eine frühere Annahme, wonach dem gefundenen Chlor die Gesammtmenge der vorhandenen Alkalien entsprechen soll, trifft bei reineren Wässern zu; aber schon die zuletzt angeführten Zahlen zeigen, dass diese Voraussetzung bei verunreinigten Brunnenwässern durchaus unrichtig ist. Dies erhellt noch mehr aus einem Vergleiche der durch die Analyse direct gefundenen Werthe mit den aus dem vorhandenen Chlor berechneten Zahlen:

Theile in 100 000 Theilen Wasser:

	Gefundene Gesammtmenge der Alkalien als Natriumchlorid berechnet	Gesammtmenge der Alkalien aus dem vorhandenen Chlor als Natriumchlorid berechnet
Wasser Nr. I.	51,1	33,9
„ „ II.	4,6	4,1
„ „ III.	15,1	8,8
„ „ IV.	6,5	5,3

Auch hier zeigen die verunreinigten Wässer Nr. I. und III. die grössten Abweichungen.

Dagegen entspricht das gefundene Chlor sehr annähernd dem durch die Analyse direct ermittelten Gehalt eines Wassers an Natriumchlorid, wie die folgenden, schon bei der Bestimmung des Chlors Seite 130 angeführten Zahlen zeigen:

Theile Natriumchlorid in 100 000 Theilen Wasser:

	Direct gefunden	Aus dem Chlorgehalt berechnet
Wasser Nr. I.	33,4	33,9
„ „ II.	4,4	4,1
„ „ III.	8,8	8,8
„ „ IV.	5,2	5,3

Man kann daher bei der Berechnung des Kaliumsulfats aus dem gefundenen Kalium die geringen, eventuell an Chlor zu bindenden Antheile des letzteren meist vernachlässigen.

II.

MIKROSKOPISCH-
BAKTERIOLOGISCHER THEIL.

I.

Nothwendigkeit und Werth der mikroskopischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung.

Während die chemische Analyse der Trink- und Nutzwässer in hohem Grade ausgebildet ist und in reichem Maasse geübt wird, kam bisher die mikroskopische Untersuchung weniger zur Geltung.

Seit man indessen erkannt hat, dass einige Infectionskrankheiten mit Sicherheit, andere mit Wahrscheinlichkeit auf geformte Wesen als ihre Urheber zurückgeführt werden müssen, hat die mikroskopische Untersuchung des Wassers an Bedeutung gewonnen. Ausserdem aber ist der chemischen und mikroskopischen Wasseranalyse durch die bedeutungsvollen Entdeckungen Robert Koch's eine dritte Untersuchungsmethode an die Seite gestellt, nämlich die bakteriologische, welche zur Zeit an erster Stelle steht, sofern die Verbreitung von pathogenen Mikroorganismen durch das Wasser in Frage kommt; denn sie gewährt die Möglichkeit, das Wasser direct auf diese Krankheitserreger zu prüfen.

Bis jetzt ist es allerdings nur in wenigen Fällen gelungen, Krankheitserreger im Trinkwasser nachzuweisen. Koch fand den Cholerakeim in einem Teiche Kalkuttas[1]). Moers, Michael, Dreyfuss-Brisac und Widal, Beumer, Kranzfeld, Chantemesse, Thoinot und Andere machen Angaben über in Brunnenwässern aufgefundene Typhusbacillen.

Diese Befunde sind beweisend; würde die chemische Analyse jene Wässer als brauchbar gezeigt, würde das Mikroskop keine schädlichen oder verdächtigen Elemente aufgedeckt haben, der bakteriologische Nachweis allein hätte völlig genügt, die Wässer als gesundheitgefährdend hinzustellen.

---

[1]) Nicati und Rietsch fanden Cholerabacillen im Seewasser des sogenannten alten Hafens von Marseille.

II.

Mikroskopischer Nachweis der anorganischen Stoffe.

Durch das Mikroskop lassen sich die im Wasser befindlichen geformten Stoffe, sowie diejenigen gelösten Substanzen nachweisen, welche nach Verdunstung des Wassers in fester Form zurückbleiben.

Der beim ruhigen Stehen eines Wassers sich bildende Bodensatz besteht zum grossen Theil aus anorganischem Material. Sehr häufig findet man Quarz, welcher als Hauptbestandtheil des Sandes in scharfeckigen, unregelmässig geformten, oft glänzenden Körperchen auftritt, die durch Säuren und Alkalien nicht nennenswerth angegriffen werden, Taf. 1, Fig. 1.

Lehm, Thon und Mergel bilden rundliche, gelbliche, ebenfalls gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähige Körnchen. Die Kreide besteht aus eckigen oder auch runden Partikelchen, welche durch Säurezusatz unter Gasentwickelung verschwinden und unter der Einwirkung von Schwefelsäure in die charakteristischen Krystalle des Gypses übergehen. Eisenverbindungen, z. B. Eisenrost, Taf. I, Fig. 2, Schwefeleisen, Taf. I, Fig. 3, zeigen sich als schwarze oder braune bis braungelbe amorphe Massen, oft auch als braune Schollen, welche nicht mit den scharfkantigen, tiefdunklen Kohlensplitterchen, Taf. I, Fig. 4, verwechselt werden dürfen. — Häufig findet man auch die Kieselpanzer von Diatomeen, Tafel VI, Fig. 49 a. b. c. d., welche an ihrem regelmässigen, zarten Gefüge leicht kenntlich sind. —

Hat man einen Tropfen Wasser verdunsten lassen, so scheiden sich, und zwar hauptsächlich am Rande des Verdunstungsfeldes, vorher gelöste Salze in krystallinischer Form ab. Zwar weist die chemische Analyse dieselben mit grösserer Sicherheit nach als die mikroskopische Untersuchung; in manchen Fällen jedoch, zumal wenn es auf eine genauere Bestimmung nicht ankommt, genügt ein Blick auf den Verdunstungsrückstand, um die Anwesenheit eines Salzes festzustellen. Da es erwünscht sein dürfte, beim Mikroskopiren gesehene Krystalle deuten zu können, so lassen wir nach dem

Vorgange Reichardt's[1]) einige der hauptsächlichsten Krystallisationsformen folgen.

1. Calciumcarbonat wird am häufigsten gefunden; es scheidet sich, wenn der Wassertropfen langsam verdunstet, in den meisten Fällen in sehr kleinen, krümeligen Massen ab, welche aus kugeligen und sphäroiden, seltener rhomboedrischen Formen bestehen, Tafel I, Fig. 10. Bei rascher Verdunstung tritt die Gestalt der Rhomboeder schärfer zu Tage, doch herrschen die Sphäroide vor, wenn auch in etwas grösserer Form; nicht selten sind Arragonitkrystalle, Nadeln oder langgezogene Prismen, welche an den spitzen Winkeln oft gabelig oder verästelt erscheinen, Tafel I, Fig. 11. Durch Aufkochen des Wassers fällt ein grosser Theil des Calciumcarbonats aus, während Kochsalz, Gyps u. s. w. in Lösung bleiben; das Aufkochen kann also dazu dienen, das mikroskopische Bild klarer zu gestalten.

2. Chlornatrium findet sich in geringer Menge in fast allen natürlichen Wässern; erheblichere Mengen entstammen häufig dem menschlichen Haushalt. Charakteristisch für seine Krystallisationen sind Würfel und Octaeder. — Da Kochsalz gewöhnlich nur in geringer Menge vorkommt, so sind die gut ausgebildeten Krystalle die seltneren; es zeigen indessen die Ansätze dazu, welche sich als treppenförmige Gebilde oder als Nadeln und Zacken darstellen, stets die charakteristische, rechtwinkelige oder fast rechtwinkelige Dreieckspitze, Taf. I, Fig. 12.

Bei der raschen Verdunstung scheinen die Nadel-, Kreuz- und Schwertgriffformen mehr zur Entwickelung zu kommen als die Octaeder und Würfel, Tafel I, Fig. 13.

3. Magnesiumsulfat bildet, langsam an der Luft getrocknet, breite, flache, oft mit Einrissen versehene, federförmige oder pallisadenartig neben einander stehende, beziehungsweise sich kreuzende Krystalle, Taf. I, Fig. 14. Bleiben dieselben längere Zeit an der Luft liegen, oder bringt man sie für 1 bis 2 Tage in den Exsiccator, so erscheinen sie makroskopisch weiss, mikroskopisch braun. Verdunstet man rasch bei mässiger Wärme, so entsteht eine dünne, glatte Haut, deren Existenz nur durch einen zufälligen Riss erkannt werden kann. Zieht man das Deckgläschen mit dem angetrockneten Tropfen durch die Flamme, so sieht man makroskopisch, dass der Rand sich an einzelnen Stellen leicht gehoben hat. Das Mikroskop zeigt dann kreisförmige oder unregelmässig begrenzte, von vielen Rissen durchsetzte Blasen, Taf. I, Fig. 15. Erhitzt

[1]) Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers. Halle 1880.

man weiter, so bekommt der eingetrocknete Tropfen einen weissen Rand, während das mikroskopische Bild eine dunkle Bräunung der nach allen Richtungen hin zerplatzten dünnen Salzschicht wahrnehmen lässt.

4. Magnesiumcarbonat bildet, ob rasch, ob langsam eingetrocknet, keine Krystalle, sondern nur rissige Häute; auch hier tritt bei energischem Erwärmen Bräunung ein.

5. Calciumsulfat (Gyps) findet sich im Wasser nicht selten. Die gewöhnliche Krystallisationsform sind lange, in Haufen zusammenliegende Nadeln; ausserdem kommen kleine, wohlgeformte Tafeln und blattartige Bildungen vor, Taf. I, Fig. 16. Nach raschem Verdunsten zeigen sich fast nur Nadelanhäufungen und breite Blattformen, Taf. I, Fig. 17. Befindet sich nur wenig Gyps im Wasser, so ist der Rand des Tropfens oft mit Zacken, den Ansätzen zu den erwähnten Tafeln, besetzt.

Von den Salzen der Salpetersäure krystallisirt Kaliumnitrat gut, die übrigen, besonders das am häufigsten vorkommende Calciumnitrat, schlecht; sie bilden meistens dicke, schmierige Massen.

III.

Der Nachweis der organisirten Partikel im Wasser, insbesondere der geformten Stoffe des menschlichen Haushaltes.

Ausser den anorganischen Stoffen und den gelösten, organischen Substanzen finden sich in den meisten Wässern auch organisirte Wesen und deren Reste. Wir sehen von den lebenden Wesen vorläufig ab und betrachten nur die Organtheile, die Trümmer der im Wasser vorkommenden Thiere und Pflanzen. Davon werden unter sonst gleichen Umständen diejenigen am häufigsten zur Beobachtung kommen, welche am widerstandsfähigsten sind. Hierhin gehören die Schalen, die Chitinstacheln und Chitinhüllen kleiner Thiere, Beine und Flügel von Insekten, Haare, Taf. II, Fig. 18 k, Wollfäden, Taf. II. Fig. 18 a, Federstrahlen, Taf. II, Fig. 18 l, Pflanzenhaare, Taf. I, Fig. 5, Pflanzengefässe, Taf. I, Fig. 7, Fasern von Leinen, Taf. II, Fig. 18 c,

Baumwolle, Taf. II, Fig. 18 b, Seide, Taf. II, Fig. 18 e u. s. w., Strohpartikelchen, Taf. I, Fig. 8, Pflanzenepidermis, Taf. I, Fig. 6, Holztheilchen, Taf. I, Fig. 9, Stärkekörnchen, Taf. II, Fig. 19 und Aehnliches. Grössere Mengen derartiger Trümmer sollten nicht in einem Wasser vorhanden sein, welches zum Trinken benutzt wird. Wenn diese Reste auch keinerlei directe gesundheitschädigende Wirkung haben, so bilden sie doch eine ekelerregende Verunreinigung des Wassers und deuten auf ungehörige Zuflüsse hin.

Von weit grösserer Bedeutung sind diejenigen organisirten Reste, welche Abfällen des menschlichen Haushaltes angehören; denn sie beweisen durch ihre Anwesenheit, dass das Trink- und Nutzwasser aus Abtritten, Stallungen, Küchenausgüssen, Waschplätzen u. s. w. Zuflüsse erhält, welche entweder gar nicht oder doch nicht genügend durch Bodenfiltration gereinigt sind. Ein auf diese Weise verunreinigtes Wasser aber muss nicht allein beanstandet, sondern unbedingt verworfen werden; denn der Genuss desselben ist widerwärtig und ekelerregend, es kann auch den Zwecken der Reinigung nicht dienen, und ausserdem liegt die Möglichkeit vor, dass das Wasser mit jenen Zuflüssen direct Infectionskeime aufgenommen habe, dass es also im übertragenen Sinne des Wortes „vergiftet“ sei.

Von Wichtigkeit ist es daher zu erweisen, ob die gefundenen Verunreinigungen wirklich der menschlichen Oekonomie entstammen oder nicht. In welcher Weise die localen Verhältnisse für die Lösung dieser Frage zu berücksichtigen sind, wird an anderem Orte angegeben; hier soll nur erläutert werden, wie man mit Hülfe des Mikroskops die Quelle jener Verunreinigungen genauer anzugeben vermag.

Finden sich in offenen Wässern Pflanzenreste, so ist nur unter besonderen Bedingungen ein Urtheil möglich, ob dieselben von dem Haushalt des Menschen direct herrühren; ebenso selten ist den Resten anzusehen, ob sie vorher den Verdauungscanal eines Menschen oder Thieres passirt haben. Die Imbibition mit Gallenfarbstoff ist nicht so intensiv, dass sie für diese Substanzen als differentialdiagnostisches Merkmal verwendet werden könnte, nachdem dieselben einige Tage im Wasser gelegen haben. Die Stärke wird im Darm des Menschen auch bei reichlicher Zufuhr verdaut, so dass sie meistens in kleinen Partikeln, selten in ganzen Körnchen im Stuhlgange erscheint. Diese Stückchen geben, wie schon lange bekannt ist und von uns wiederum bestätigt worden ist, nicht immer die Jodreaction. Entdeckt man gekochte Stärkekörner in dem fraglichen Wasser, so sind dieselben als ein Beweis anzusehen, dass Küchenabfälle die Verunreinigung bewirkt haben.

Die Stärke löst sich nicht ohne Weiteres in heissem Wasser, sondern quillt zunächst darin auf; hierdurch verlieren die Amylumkörner ihre eigentliche Structur, vergl. Taf. II, Fig. 19, die Oberfläche ist rissig, zerklüftet; es bilden sich Stellen, die wie Facetten glänzen. Durch anhaltendes Kochen bewirkt man, dass unter dem Mikroskop nur Trümmer der einzelnen Stärkekörner gesehen werden. Nicht zerstörte Stärkekörnchen findet man oft in Bröckchen der Gemüse.

Bei geschlossenen Brunnen ist der Nachweis ungehöriger Zuflüsse leichter. War der betreffende Brunnen rein, und finden sich darin nach einiger Zeit Reste von Pflanzen, welche zur Nahrung dienen, oder Stärkekörnchen der Getreidearten, der Hülsenfrüchte oder dergleichen, so ist eine Verunreinigung durch Wirthschaftsbetrieb anzunehmen.

Den fäcalen Ursprung der verunreinigenden Stoffe zu erkennen, bieten die Reste aus dem Pflanzenreich nur geringen Anhalt. Hierfür sind die Ueberreste aus der Fleischnahrung von grösserer Wichtigkeit. Das Fleisch wird, besonders bei reichlicher Aufnahme, nicht in dem Grade verdaut wie die Stärke; es treten kleine Fleischpartikel stets reichlich im Stuhle auf. Sowohl die rohe als die gekochte Muskelfaser zeigt sich im mikroskopischen Bilde als deutlich mit Querstreifen versehenes Bündel mit scharfen Ecken und von grauer Farbe, Taf. II, Fig. 20 und 21. Hat aber die Muskelfaser den Darmcanal passirt, so erscheint sie als goldgelbe, glänzende Scholle von meistens rundlicher Form mit abgeschliffenen Ecken. Die Querstreifung kann deutlich erhalten sein, sie kann aber auch ganz oder fast ganz fehlen. Die Anordnung in Bündeln bleibt zuweilen deutlich bestehen, Taf. II, Fig. 22 und 23. Bei Druck platzt die Scholle aus einander. Entfernt man die Blende, so dass die volle Wirkung des Abbe'schen Beleuchtungsapparates zur Geltung kommt, so bleiben wegen der intensiven Färbung durch den Gallenfarbstoff die unverdauten Muskelpartikelchen als hellstrohgelbe Stückchen sichtbar. Die gelbe Farbe erhält sich lange. Die Zeichnungen auf Tafel II, No. 22 und 23 sind nach einem Koth entworfen, welcher vier Wochen hindurch mit der fünfzigfachen, wiederholt gewechselten Menge Wassers bei einer Temperatur von 20⁰ gestanden hatte.

Findet man derartige Fleischreste in einem Wasser, wie das z. B. Snow in dem der Southwark and Vauxhall Company zu London gelang (siehe Taf. IV, Nr. 30), so ist daraus mit Sicherheit zu folgern, dass eine Verunreinigung durch Fäcalien stattgefunden hat.

Darmepithelien, Fettnadeln, Darmschleim, Bindegewebsreste, elastische Fasern und dergleichen dürften kaum jemals im Wasser entdeckt werden; Helminthen-Eier und -Embryonen hingegen sind mehrfach gefunden worden. Dieselben kommen in den Stühlen so zahlreich vor[1]), dass man annehmen darf, sie werden häufiger gesehen werden, wenn erst die Mikroskopie des Wassers mehr geübt wird. Da die Eier und Jugendzustände der Eingeweidewürmer zweifellos eine Verunreinigung durch Fäcalien anzeigen, so lassen wir eine kurze Beschreibung der beim Menschen am häufigsten auftretenden Arten derselben folgen, wobei wir uns im Allgemeinen den Ausführungen von Brass[2]) und Heller[3]) anschliessen.

1. Die Eier der *Taenia solium*, des gewöhnlichen Bandwurmes, Taf. II, Fig. 24, sind rund oder leicht oval, der Durchmesser beträgt 0,36 mm; sie haben eine starke, geschichtete, aus radial stehenden, mosaikartig angeordneten Stäbchen bestehende Schale, welche den rundlichen, 0,02 mm grossen und mit sechs Chitinhäkchen bewehrten Embryo birgt. Das ganze Ei liegt noch in einer weiten, zarten, mit Körnchen versehenen Membran, welche indessen auch fehlen kann. Vorkommen überall, wo das Schwein Hausthier ist.

2. Die Eier der *Taenia saginata sive medio-canellata* gleichen denen der *Taenia solium* so sehr, dass eine mikroskopische Unterscheidung nur schwer möglich ist. Das Verbreitungsgebiet deckt sich mit dem des Rindes.

3. Eier und Embryo des *Botriocephalus latus*, des Grubenkopfbandwurmes, Taf. III, Fig. 25 a und b. Die Eier sind oval, 0,07 mm lang, 0,04 mm breit. Die Schale derselben ist dünn, bräunlich, bei reifen Eiern dunkel, hat einen kleinen Deckel. Anfänglich besteht der Inhalt aus einer grobkörnigen Masse, aus welcher sich ein runder, mit sechs Chitinhaken und Flimmerkleid versehener Embryo im Laufe mehrerer Monate entwickelt. Er findet sich nur in der Nähe des Meeres und weniger Seen und Flüsse: in der Schweiz, in Südfrankreich, Nordrussland, in den Ostseeländern, in Schweden, Polen, Holland, auf Seeland, in Belgien und selten in Mitteldeutschland.

4. Eier des *Ascaris lumbricoides*, des Spulwurmes, Taf. III, Fig. 26. Die ganz frischen Eier haben eine meistens durch den

---

[1]) Szydlowski, Beiträge zur Mikroskopie der Fäces. Dorpat 1879.
[2]) Die thierischen Parasiten des Menschen, 1884.
[3]) Darmschmarotzer. Handbuch der speciellen Pathologie und Therapie von Ziemssen, 7. Band, 2. Hälfte, 1878.

Gallenfarbstoff grün gefärbte, unregelmässige, zackige oder hügelige Hülle, welche sie später verlieren; sie sind oval, 0,06 mm lang, 0,04 mm breit, haben eine derbe, dunkele, doppelt contourirte Schale mit sehr dunkelkörnigem Inhalt, welcher im Laufe von Monaten unter den gewöhnlichen Furchungsvorgängen sich in einen wurmartigen Embryo umbildet. Verbreitungsgebiet: die ganze bewohnte Erde; soll nur in Island fehlen.

5. Die Eier des *Oxiurus vermicularis*, des Pfriemenschwanzes, Taf. III, Fig. 27. Die Eier sind von oben gesehen oval, von der Seite gesehen zeigen sie eine convexe Rücken- und eine flache Bauchfläche, ein stumpfes und ein weniger stumpfes Ende. Die Maasse sind 0,052 mm Länge zu 0,024 mm Breite; sie enthalten meistens einen feinkörnigen Dotter oder bereits den kaulquappenförmigen Embryo. Die Entwickelungszeit ist eine sehr kurze; ausserdem gehen die Eier im Wasser rasch zu Grunde. Anscheinend über die ganze Erde verbreitet.

6. Eier des *Trichocephalus dispar*, Peitschenwurm, Taf. III, Fig. 28. Die etwas bräunlichen Eier haben eine elliptische Gestalt, sind 0,054 mm lang, 0,023 mm breit, mit kleinen glänzenden Knöpfen an beiden Polen versehen, wodurch sie ein citronenförmiges Ansehen erhalten. Der Dotter ist feinkörnig, die Eier halten sich sehr lange im Wasser. Der maden- oder wurmförmige Embryo gebraucht viele Monate zu seiner Entwickelung. Ist überall verbreitet.

7. Eier und Larven des *Anchylostomum duodenale* (des Erregers einer bösartigen Anämie), Taf. III, Fig. 29 a b c. Die ovalen Eier haben eine Länge von durchschnittlich 0,056 bis 0,063, eine Breite von 0,036 bis 0,040 mm; sie sind von einer hellen, einfach contourirten, dünnen Chitinhülle umgeben. Der Dotter ist feinkörnig, bräunlich und befindet sich bei der Entleerung der Fäces stets im Zustande der Furchung. Die wurmartigen Larven von etwa 0,250 mm Länge haben ein verjüngtes, helles Kopfende mit Mundöffnung; an letztere schliesst sich der Oesophagus an, in dessen Bulbus Y-förmige Chitinzähne die Nahrung verarbeiten. Der Bulbus geht dann in den dunkler gefärbten Darm über, welcher in einen feinen After endigt. Der Schwanz des Larvenwurmes ist glashell und spitz. Allmählich wachsen die Würmer bis zu 0,7 mm Länge heran und verlieren die Chitinzähne. Der Bulbus ist dann undeutlich geworden, und es hat sich über den Embryo eine elastische Chitinhülle gelagert. Früher hielt man dafür, dass *Anchylostomum* nur in heissen Gegenden vorkomme, doch hat es sich in den letzten Jahren nicht allein beim Bau des

Gotthardtunnels, in der Nähe von Wien und in Belgien, sondern auch auf den Ziegelfeldern Kölns und in den Kohlenrevieren des Rheinlandes und Belgiens gezeigt. Die Chitinzähne und der spitze Schwanz bilden die hauptsächlichsten Differenzmerkmale zwischen *Anchylostomum* und *Anguillula stercoralis*. Letzterer fehlen die drei Zähnchen immer, der Schwanz derselben ist stumpf oder zweispitzig, dabei ist das Thier im Ganzen etwas schlanker als *Anchylostomum*.

Noch eines Bestandtheiles der Fäces müssen wir Erwähnung thun, welcher für die Frage nach der Verunreinigung der Wässer von grosser Bedeutung ist, nämlich der Mikroorganismen. Früher glaubte man, dieselben bildeten nur einen zufälligen und geringen Theil des Kothes; seitdem aber die Färbungsmethoden Verwendung finden, genügt ein Blick durch das Mikroskop, um zu zeigen, dass ein ganz erheblicher Theil der Fäces aus Bakterien besteht. Die Eigenschaften, die Lebensbedingungen derselben sind noch sehr wenig studirt; noch ist man nicht unterrichtet, ob im gewöhnlichen Darminhalt Bakterienarten vorkommen, welche nur dem Menschen angehören. Fände man solche, und gelänge es, dieselben auch im Wasser nachzuweisen, so würden auch sie den Beweis für die Verunreinigung des Wassers durch Koth liefern. Die Möglichkeit, dass derartige Organismen existiren, ist nicht kurzweg von der Hand zu weisen; hat doch der Mensch seine nur ihm eigenen Ectozoen und Entozoen, seine eigenen pathogenen Mikroorganismen, ja sogar seine eigenen pathogenen Darmbakterien.

IV

Das Vorkommen lebender niederer Organismen im Wasser.

Abgesehen von den anorganischen und organischen Stoffen sowie den geformten Resten abgestorbener Thiere und Pflanzen, enthalten die in der Natur vorkommenden Wässer vielfach auch lebende Wesen.

Für die Verwendung eines Wassers als Trink- und Nutzwasser ist der Gehalt desselben an lebenden Organismen zuweilen von wesentlicher Bedeutung, denn einerseits können letztere die Erreger gewisser Krankheiten sein, andererseits macht der Gehalt an mikroskopischen Wesen gegebenen Falles ein Wasser ungeniessbar. Die zuletzt erwähnten Verhältnisse werden später besprochen; an dieser Stelle soll nur von den lebenden Wesen als solchen die Rede sein, jedoch verbietet es der Rahmen dieses Werkes, die im Wasser vorkommenden niederen Wesen erschöpfend zu behandeln. Dem genaueren Studium derselben dienen in vortrefflicher Weise Specialwerke: L. Eyferth: „Die einfachsten Lebensformen des Thier- und Pflanzenreiches, Naturgeschichte der mikroskopischen Süsswasserbewohner.“ Kirchner und Blochmann: „Die mikroskopische Pflanzen- und Thierwelt des Süsswassers.“ Macdonald: „A guide to the mikroskopical examination of drinking water“ und andere mehr. Wir unterlassen aber nicht, einige der Formen anzuführen, welche im Trinkwasser häufiger gefunden werden und bei der Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers unter Umständen in Frage kommen können. Bezüglich der Reihenfolge und Eintheilung haben wir uns der von Eyferth benutzten angeschlossen, weil das Buch dieses Forschers das in Deutschland verbreitetste sein dürfte. Auch die Bakterien theilen wir nach der zur Zeit am meisten üblichen Methode ein, nämlich nach der von Ferd. Cohn und Rob. Koch angegebenen, indem wir davon nur insoweit abweichen, als neuere Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet das nothwendig machen. Uns ganz dem neueren, auf der Fructification beruhenden Eintheilungsprincip anzuschliessen, vermochten wir nicht. Wenn wir dasselbe auch als theoretisch richtig anerkennen, so wissen wir doch augenblicklich über die Sporenbildung noch zu wenig, um darauf schon jetzt eine praktisch brauchbare Classificirung zu begründen.

Wir bemerken gleichzeitig, dass Ferd. Cohn, R. Koch und auch wir die in Anwendung gezogene Gruppirung absolut nicht als eine definitive, sondern als eine vorläufige und nur praktischen Zwecken dienende betrachten, welche umzuändern ist, sobald die Systematiker eine theoretisch bessere und praktisch brauchbarere aufgestellt haben.

A. Mikroskopische Wasserpflanzen.

1) Die Bakterien.

Zu diesen gehören die kleinsten bis jetzt bekannten Lebensformen, welche gleichwohl im Haushalte der Natur eine grosse Rolle spielen. Das Hervorrufen von Fäulnissprocessen und Gährungen, die Erregung mancher Krankheiten bei Mensch und Thier, die Bildung bestimmter Producte, z. B. von Farbstoffen, sind das Werk der Mikroorganismen. Der Bau derselben ist meistens ein höchst einfacher; sie bestehen aus Protoplasma, also Zellinhalt, mit einer Zellhaut umkleidet. Letztere ist bei einigen Arten nicht sichtbar zu machen, während sie bei anderen durch ein besonderes Behandlungsverfahren hervortritt. Die Vermehrung der Spaltpilze ist unter günstigen Bedingungen eine kolossale; sie wird dadurch bewirkt, dass der einzelne Organismus sich vergrössert und dann in gleiche Theile zerfällt, von welchen jeder wiederum zum Ausgang neuer Generationen wird. In manchen Fällen trennen sich die einzelnen neu entstandenen Bakterien völlig von einander, in anderen bleiben sie in Verbindung, Haufen, Häutchen, Ketten, Fäden oder Schrauben bildend. Sind die Einzelwesen durch eine schleimige Substanz zu grösseren Massen mit einander verbunden, so nennt man das eine Zoogloeabildung. Dieselbe lässt sich nur bei ruhenden Mikroorganismen nachweisen. Vielen Spaltpilzen fehlt überhaupt die Fähigkeit der Locomotion, wie z. B. allen Mikrokokken; andere wieder besitzen eine anscheinend spontane Beweglichkeit, welche indessen nach Art und Ausgiebigkeit sehr verschieden ist. Auch äussere Einflüsse wirken auf letztere ein, so z. B. wird die Bewegung durch Kälte verlangsamt. Ueber die Ursache der Locomotion war man längere Zeit sehr verschiedener Ansicht. Zur Zeit hat man bei einer grossen Anzahl beweglicher Bakterien Geisseln nachgewiesen und ist es wahrscheinlich, dass auch die übrigen beweglichen Organismen die genannten Organe besitzen und diese die Locomotion bewirken. Während einige Spaltpilze unter ungünstigen Verhältnissen bald zu Grunde gehen, haben andere die Fähigkeit, unter gewissen Bedingungen Formen anzunehmen, welche die Erhaltung der Art erleichtern; sie bilden Dauerzustände. In den vorher gleichmässig erscheinenden Mikroorganismen tritt eine Veränderung des Zellinhalts ein; an einer Stelle desselben bildet sich ein helles, ovales, stark lichtbrechendes Körperchen mit dunkler Contour. Diese im Inneren entstandene,

also endogene Spore widersteht Schädlichkeiten, z. B. dem Austrocknen, extremen Temperaturgraden, chemischen Agentien, viel besser als die gewöhnliche Form. Bei Behandlung des Präparates mit wässerigen Lösungen von Anilinfarbstoffen, wodurch die Bacillen sich färben, nehmen die Sporen die Farbe nicht an, sondern bleiben hell[1]). Bis jetzt hat man diese Sporen bei Bacillen nachgewiesen, und bei Vibrionen und Spirillen wahrscheinlich gemacht.

Während häufig die Spore in der Zelle entsteht und einen mehr oder minder grossen Theil derselben zu ihrem Aufbau verbraucht, bildet in anderen Fällen ein ganzer Organismus, also ein Glied einer Reihe von Mikroorganismen, sich zu einer oder mehreren Sporen um — Arthrosporenbildung. Sterben unter ungünstigen äusseren Bedingungen alle anderen Glieder ab, so bleiben diese am Leben. Oft zeichnen sie sich dadurch aus, dass sie dicker und stärker lichtbrechend sind als ihre Genossen, anscheinend auch eine dickere oder dichtere Membran besitzen. In wieder anderen Fällen lassen sich die überlebenden Mikroben von den absterbenden nicht unterscheiden und es muss fraglich bleiben, ob man dann überhaupt von einer Sporenbildung sprechen darf.

Bei der Eintheilung leitet uns vorläufig die Form und der Entwickelungsgang der Mikroorganismen, soweit letzterer bekannt ist.

Es lassen sich folgende Gattungen unterscheiden:

I. **Mikrokokken**, Taf. III, Fig. 31. Sie stellen kleinste Körperchen dar, welche in allen Stadien ihres Lebens rund oder rundlich erscheinen.

Dieselben können sich nach einer oder nach mehreren Richtungsebenen theilen; auf diese Eigenschaft lässt sich eine Eintheilung in drei grosse Gruppen gründen. Zur ersten Gruppe gehören die Kokken, welche nur *eine* Theilungsebene haben.

Theilen sich die Mikrokokken nur in einer Ebene, und zwar immer in derselben, dann entstehen *Kettenkokken*, Streptokokken. Wechselt die Lage der Theilungsebene, so bilden sich *Haufenkokken*, Staphylokokken und Askokokken. Die Kettenkokken sind

---

[1]) Bringt man indessen die Sporen in heisse, mit Anilinwasser bereitete Farblösungen, oder erhitzt man die Sporen auf 140⁰, oder legt man sie in concentrirte Schwefelsäure, so gelingt die Färbung derselben. Da auch in schlecht gefertigten Präparaten ungefärbte Stellen in den Stäbchen bestehen bleiben können und da einzelne Mikroorganismen ihrer Eigenart nach, andere aber als Alterserscheinung dasselbe Verhalten darbieten, so sei man bezüglich der nur auf den mikroskopischen Befund gestützten Diagnose: „sporenhaltig“ vorsichtig.

rosenkranzförmig zusammengelagert, sie wachsen langsam und die bis jetzt bekannten Arten verflüssigen die Nährgelatine nicht. Zu ihnen gehören unter anderen die Erreger des Erysipels (Rose) und der langsamen progressiven Eiterung, der *Streptokokkus pyogenes.* Zu der Kategorie der Kettenkokken gehört auch *Leuconostoc mesenterioides*, der Rübengallerte- oder Froschlaichpilz, welcher in zuckerhaltigen Fabrikabflusswässern oft massenhaft vorkommt. In dicker froschlaichähnlicher Zwischensubstanz liegen ziemlich dicht an einander gereihte, kleine Kokken. Die einzelnen Gallertklümpchen können sich zu grossen knorpelharten Massen, Zooglöen, vereinen. Ursprünglich farblos und durchsichtig, werden sie durch den Rübensaft in ihren äusseren Schichten grau gefärbt.

Im Wasser findet man die Streptokokken nur selten. Häufiger sind darin die Haufenkokken; dieselben kommen im Wasser gewöhnlich als Einzelwesen vor oder sie liegen lose bei einander; bisweilen treten sie in fester Zoogloeaform auf. — Sind die Mikrokokken zu grösseren, festen bis knorpeligen Klümpchen vereint, und sind die einzelnen Organismen durch eine sehr feste und spärliche Zwischensubstanz verbunden, so bezeichnet man sie als Askokokken. — Einige Traubenkokken verflüssigen die Nährgelatine, andere wieder nicht.

Je nachdem die Kokken mehr oder weniger kugelig sind, lassen sich Unterabtheilungen aufstellen, welchen übrigens fest bestimmte Grenzen nicht zukommen. Abgesehen von den Formverschiedenheiten, welche durch die äusseren Lebensbedingungen, Nährmaterial etc. bewirkt werden, bedingt die Vermehrung, das Auswachsen vor der Theilung eine Abänderung der Gestalt, welche das Urtheil bezüglich der Form erschweren kann. Die Einreihung in die eine oder andere Unterabtheilung ist daher ziemlich willkürlich. Die Kokken in endospore und arthrospore Arten einzutheilen, liegt zur Zeit, wo wir noch so wenig über die Sporenbildung gerade dieser Organismen wissen, ein Grund nicht vor.

Man kann nach der Form ohne Zwang drei Unterabtheilungen annehmen:

a) runde Kokken, d. h. Organismen, welche als Einzelwesen stets kugelig erscheinen. Zu diesen sind zu rechnen die verschiedenen Staphylokokken der Eiterung und viele Kokken der Luft und des Wassers. Im mikroskopischen Präparat fällt die gleichmässige chagrinirte Beschaffenheit des Bildes auf.

b) Dieser ersten Abtheilung von Kokken zunächst stehen einige andere, welche nicht vollkommen kugelrund, sondern rundlich

sind. Dazu gehört der durch seine schöne Farbe ausgezeichnete *Mikrokokkus prodigiosus*, der in einem Falle von Blasendiphtherie von R. Koch gefundene Mikrokokkus und andere mehr.

c) Hieran schliessen sich die stets länglich erscheinenden Kokken, bei denen aber die Länge noch nicht das doppelte der Breite erreicht. Solche Organismen kommen häufig aus dem Darminhalt zur Entwickelung, auch die Erreger der Hühnercholera, der Kaninchensepticaemie etc. gehören zu dieser Gruppe.

Bilden die Mikrokokken, welche sich nur in einer Ebene theilen und so Ketten und Haufen erzeugen, die erste grössere Gruppe, so setzen diejenigen Kokken die zweite Gruppe zusammen, welche sich nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen trennen, somit statt in zwei, in vier Einzelwesen zerfallen. Bei dieser Theilung ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass oft Einzel- und Doppelkokken sich finden, aber die vollständige Entwickelung liegt in der Vierzahl. Zopf nennt diese Mikroorganismen Merismopedien, Hüppe bevorzugt den Ausdruck Meristen. Von den bekannteren Spaltpilzen gehört der häufig im Lungenauswurf vorkommende *Mikrokokkus tetragenus* hierher. Taf. III, Fig. 38.

Die dritte Hauptgruppe der Kokken wird dargestellt durch diejenigen Arten, welche sich in drei aufeinander senkrechten Ebenen trennen. Durch diese Theilung entstehen nicht zwei neue Wesen, wie bei den Ketten- und Haufenkokken, nicht vier, wie bei den Meristen, sondern acht Einzelwesen, welche würfelförmig zusammenliegen. Mehrere Würfel aneinandergelagert bilden stärkere Verbände, welche das Aussehen zusammengeschnürter Waarenballen darbieten können. Man nennt diese Organismen Sarcinen und kennt einige Arten derselben schon lange als Bewohner des menschlichen, pathologisch veränderten Magens.

Auf der Gelatine wachsen die Sarcinen langsam; man erkennt bereits bei 100facher Vergrösserung die eckige Form der die Colonie zusammensetzenden Würfel.

II. Die zweite Gattung bilden die von Ferd. Cohn als **Bakterien** im strengeren Sinne des Wortes bezeichneten Arten. Hierzu zählen diejenigen Schizophyten, welche etwa doppelt so lang wie breit und elliptisch sind. Dieselben liegen entweder als Einzelwesen oder zu zweien und mehreren aneinander, bilden gewöhnlich keine Fäden sondern Ketten, d. h. es sind die einzelnen Glieder meistens von einander durch Einkerbungen getrennt.

Dahin ist zu rechnen ein in allen Faulflüssigkeiten vorkommendes *Bakterium*, welches wir zu der Gruppe der früher mit

Bakterium termo bezeichneten Mikroorganismen rechnen müssen, der Organismus der Taubendiphtherie u. s. w.

Die Charakterisirung der zweiten Gattung bietet mancherlei Unsicherheiten dar; die Bakterien im engeren Sinne werden denn auch von manchen Forschern den Mikrokokken, von anderen den Stäbchenformen zugerechnet. So lange aber die Systematik nicht nach der einen oder anderen Richtung hin entschieden hat, liegt für uns kein Grund vor, diese sehr zahlreiche Gruppe, welche der Form nach zwischen Kokken und Bacillen steht, auszumerzen, um so weniger, als durch die Uebertragung auf die eine oder andere Seite vorläufig wenigstens an Klarheit nichts gewonnen wird.

III. Die dritte Gattung bilden die **Bacillen.** Wir verstehen darunter Mikroorganismen, deren Länge über das Doppelte der Breite hinausgeht, die entweder als Einzelwesen oder zu zwei und mehreren zusammenliegend in Form kürzerer oder längerer Fäden vorkommen. Bei den Bacillen lassen sich zwei Untergattungen aufstellen:

a) Bacillen ohne endogene Sporenbildung. De Bary[1]) und nach ihm Hüppe[2]) bezeichnen diese Gruppe als arthrospore Bacillen, da sich einzelne Glieder einfach aus den Verbänden lostrennen und unter geeigneten Bedingungen die Anfänge neuer Verbände werden können, somit auf den Namen Sporen Anspruch haben sollen. Indessen ist der Begriff der Arthrospore noch so unsicher und es giebt so viele Bacillen, welche sporenlos sind, dass uns die Bezeichnung zur Zeit noch nicht genügend begründet erscheint.

In diese Gruppe gehören die Bacillen der Mäusesepticaemie, des Schweinerothlaufes, des Rotzes, der violette, der rothe Bacillus aus Wasser und andere mehr.

b) Endospore Bacillen. Die Stäbchen, welche unter gewissen Verhältnissen durch endogene d. h. in ihrem Innern erfolgende Veränderungen des Plasmas in den Stand gesetzt werden, die Art unter ungünstigen Verhältnissen zu erhalten, heissen endospore Bacillen. Sie stellen die höchste Entwickelungsstufe dar.

Die Erreger des Milzbrandes, Taf. III, Fig. 32, des Typhus, Taf. III, Fig. 33, des Rauschbrandes, der Tuberculose, der *Bacillus subtilis*, der wurzelförmige Bacillus aus Luft oder Wasser und viele andere setzen diese wichtige Gruppe zusammen. Hüppe trennt von den endosporen Bacillen die Clostridien ab, ein Vorgehen, dem wir beistimmen, weil das charakteristische Merkmal, die Spindelform, entweder vor oder zur Zeit der Sporenbildung

---

[1]) Vorlesungen über Bakterien 1885, S. 17.
[2]) Die Formen der Bakterien, 1888, S. 129.

so ausgeprägt ist, dass sich daraufhin die Unterscheidung leicht und sicher treffen lässt.

Das *Clostridium butyricum* mag als Specimen angeführt sein.

IV. Die vierte Gattung bilden die schraubenförmig gewundenen Bakterien, die **Spirillen**. Erscheinen die Mikrophyten in Gestalt lang ausgezogener Schrauben, so nennt man sie nach Cohn's Vorgang Vibrionen. Als Beispiel diene *Vibrio rugula*, Taf. III, Fig. 35. Die eigentlichen Spirillen sind eng gewundene Schrauben, denen eine lebhafte Bewegung eigen ist. Bei dem *Spirillum undula*, Taf. III, Fig. 36, gelang es Koch, die Geisseln sichtbar zu machen und zu photographiren. Als Spirochaete, Taf. III, Fig. 37, bezeichnet man die schraubenförmig gedrehten und biegsamen Fäden im Gegensatz zu den starren Schrauben des Vibrio und des Spirillum. In stark verunreinigten Wässern ist die *Spirochaete plicatilis* nicht selten, die zarten Fäden zeigen enge primäre und weitere secundäre Windungen. Die Bewegungen derselben sind sehr rasch.

De Bary und Hüppe weichen von dieser Auffassung ab; sie trennen wieder in endospore und arthrospore, schraubenförmige Bakterien. Sobald mehr über die Sporenbildung bekannt sein wird, lassen sich Einwände gegen diese Eintheilung nicht erheben.

In die Gattung Spirillen — Untergattung Spirochaete — sind auch die sog. Kommabacillen zu rechnen, Taf. III, Fig. 34 *a* und *b*.

Das Charakteristische der einzelnen Organismen besteht darin, dass sie nicht gerade, sondern krumm gewunden sind, wie ein Theil eines Schraubenganges. Legen sich zwei solcher einzelner Glieder zusammen, so bilden sie entweder eine Art Halbkreis oder eine ? Form, liegen aber mehrere zusammen, so entstehen nicht Fäden, wie bei den Bacillen, sondern biegsame Schrauben. Die Beweglichkeit der Einzelwesen ist eine sehr lebhafte, tanzende, während die Schrauben eine mehr gleichmässige, ruhige, drehende Bewegung besitzen. Endogene Sporen bilden die Kommabacillen nicht. Hüppe will die sogenannte Arthrosporenbildung an ihnen bemerkt haben. Der erste genauer studirte Organismus dieser Art ist der „Kommabacillus Koch's", der Erreger der Cholera. Später wurden noch mehrere bekannt, z. B. ein von Finkler und Prior in faulendem Koth von *Cholera nostras*-Kranken, ein von Deneke in altem Käse, ein von Miller in einem cariösen Zahn gefundener gekrümmter Bacillus. Auch im Wasser kommen Bakterien vor, welche den Bacillen der asiatischen Cholera sehr ähnlich sehen. Es sei schon hier davor gewarnt, sich nur auf das mikroskopische Bild zu verlassen; die Cultur ist das Entscheidende.

Von den meisten Botanikern werden auch die früher sogenannten **Wasserpilze** oder **Fadenbakterien** (*Crenothrix*, *Leptothrix*, *Beggiatoa*, *Cladothrix*) zu den Bakterien gezählt. Sie unterscheiden sich aber dadurch wesentlich von den eigentlichen Bakterien, dass sie nicht wie letztere nach beiden Richtungen wachsen, sondern ein ausgesprochenes Spitzenwachsthum darbieten.

Für das Trink- und Nutzwasser kommen hauptsächlich die folgenden Arten in Betracht:

1. Beggiatoa, Taf. III, Fig. 40. Dieser Organismus bildet lange Fäden mit eingestreuten Körnchen, welche, wie Cramer zeigte, aus Schwefel bestehen. Sie entnehmen denselben aus den Schwefelverbindungen des Wassers (Fabrikabwässer, Schwefelthermen) unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Durch ihre massenhafte Vermehrung und den üblen Geruch kann die Beggiatoa lästig werden. Sie findet sich häufig in reichlich mit organischen Stoffen geschwängerten Wässern. Am wichtigsten ist die *Beg. alba.* Dieselbe wächst auf todten, vegetabilischen oder thierischen Substraten zu dichten Rasen heran. Die unteren Enden sind dünner als die oberen, erstere erscheinen deutlich gegliedert und enthalten wenig oder gar keine Schwefelkörnchen, je weiter zum freien Ende hin, um so undeutlicher wird die Gliederung, um so mehr tritt die Körnchenbildung hervor; doch genügt die Färbung mit einer alkoholischen Anilinfarbstofflösung (Methylviolett), um die Scheidewände sichtbar zu machen. Den Beggiatoen ist eine grosse Biegsamkeit eigen und machen die Fäden kriechende, schlangenartige Bewegungen. Die Dicke der scheidenlosen Fäden schwankt zwischen 1 bis 5 μ. Die freien Enden derselben brechen ab und sollen sich nach Zopf[1]) unter gewissen Verhältnissen zu Schwärmschrauben ausbilden können, welche früher als eigene Organismen, als *Ophidomonas* beschrieben wurden. Ausser der *Beg. alba* giebt es noch mehrere Arten, unter diesen sei erwähnt die *Beg. rosea persicina*, welche zuweilen den Boden der Gewässer mit schönem, rothem Ueberzuge versieht.

2. Eine andere (streitige) Form ist die Leptothrix. Dieselbe wird von einigen Botanikern als ein Jugendzustand der *Cladothrix* und *Crenothrix* aufgefasst, während sie von anderen als selbstständige Art angesehen wird. *Leptothrix ochraeea* bildet lange, dünne, brüchige Fäden, welche hell oder gelbbraun erscheinen. Letztere Farbe ist durch Einlagerung von Eisenoxydhydrat in die Scheiden bedingt. Die Gliederung ist undeutlich, tritt aber durch Abtödtung

[1]) Zopf, Morphologie der Spaltpflanzen. Leipzig 1882.

und Färbung besser zu Tage. *L. ochracea* findet sich nicht allein in gewöhnlichen und in Tiefbrunnen, sondern auch im Erdboden selbst, wie das von Bischoff[1]) für Berlin, von Eyferth für Braunschweig erwiesen wurde; es ist jedoch, wie gesagt, der Zusammenhang mit *Crenothrix sive Leptothrix Kühniana* wahrscheinlich.

3. Die Crenothrix, Taf. III u. V, Fig. 41 *a,b,c,d*, ist an und für sich der Gesundheit nicht nachtheilig, doch bewirkt ihr massenhaftes Vorkommen in den Wasserleitungen Trübung und schlechtes Aussehen des Wassers (Halle, Berlin u. s. w.), wodurch die Appetitlichkeit desselben leidet. In solchen Fällen wird häufig das an und für sich schlechtere, aber klare Wasser der Brunnen dem besseren aber trüben Wasser der Leitung vorgezogen. Dass mit *Crenothrix* stark verunreinigtes Wasser für einzelne Zweige der Industrie unbrauchbar ist, bedarf kaum der Erwähnung. Die *Crenothrix* findet sich, wie die *Leptothrix ochracea*, nicht nur in Brunnen, Tiefbrunnen, Tümpeln, Seen, Gräben, Flüssen, Drainröhren (Kühne) und Fabrikabflüssen, sondern auch im Boden selbst bis über 20 m Tiefe (Brefeld, Zopf und Bischoff) und ist über einen grossen Theil Europas verbreitet[2]).

Makroskopisch zeigt sich *Crenothrix* entweder in Gestalt heller, sowie mehr oder minder dunkler Flöckchen, Taf. III, Fig. 41 *a* u. *b*, oder als brauner, schlammiger Niederschlag. Die Flöckchen bestehen aus Rasen feiner Fäden. Letztere von 1,5 bis 5 μ Dicke sind grösstentheils deutlich gegliedert, Taf. V, Fig. 41 *c* und *d*. Die Gestalt der Glieder ist verschieden; in jungen, dünnen Fäden erscheinen sie langgestreckt, sehr regelmässig; in den älteren Theilen werden sie grösser und dicker, zerfallen aber allmählich in kürzere Stücke oder Scheiben. Alle diese Theile können sich zu neuen Fäden entwickeln. Die Scheiben selbst zerfallen in mehrere kleinere Stücke, die sich abrunden; es entstehen so die sehr zahlreichen Sporen (daher *Crenoth. polyspora*). Die Fäden haben deutliche, glashelle oder bräunliche (Eisenoxydhydrat) Hüllen, welche oft vergallerten. Die Hüllen halten die Sporen zusammen, bis dieselben durch das Wachsthum zu den oben offenen Enden herausgedrückt werden oder vermöge einer ihnen eigenen Bewegungsfähigkeit heraustreten, die leeren Scheiden zurücklassend. Die mit Schleimhülle umgebenen Sporen können sich durch Theilung vermehren und grössere Massen bräunlichen Schlammes dar-

---

[1]) Bischoff, Bericht über die chemischen und mikroskopischen Untersuchungen der Wässer der Tegeler Anlage. Berlin 1879.

[2]) Zopf, Zur Morphologie der Spaltpilzpflanzen. Leipzig 1882.

stellen (die *Palmellina flocculosa* Radelkofer's[1]), doch wachsen sie oft auch ohne vorherige Vermehrung zu neuen Crenothrixfäden aus.

Andererseits vermag schon innerhalb der Scheide eine Keimung einzutreten. Die neu gebildeten Fädchen durchbrechen dann die vergallertete Hülle und bilden dichte Büschel heller, gegliederter Pflänzchen, Taf. V *c*, Fig. 41 *c* bei ×, welche erst später durch Eisenaufnahme, gerade wie die älteren Palmellabildungen, braun werden. Die alten, eisenhaltigen, wie verrostet aussehenden Fäden lassen eine Quertheilung nicht mehr erkennen.

4. Die *Cladothrix dichotoma*, Taf. V, Fig. 42 *a* u. *b*, ist wohl der gemeinste der Wasserpilze. Sie findet sich überall in stehendem oder fliessendem Wasser, wo organische Materie sich zersetzt. Allein oder mit *Crenothrix* zusammen kann sie grosse Schlammmassen in Reservoiren, Canälen, Fabrikabflussgräben bilden und sowohl eine erhebliche Trübung und Verschlechterung des Trinkwassers bedingen, als auch der Industrie lästig werden.

Die *Cladothrix* bildet dünne lange Fäden von 1 bis 5 μ Dicke, welche entweder hell oder durch Eiseneinlagerung gelblich bis dunkelbraun erscheinen. Ohne Reagentien erkennt man für gewöhnlich keine Theilung, doch tritt dieselbe bei Behandlung mit schwachen Säuren oder mit Fuchsinlösung zu Tage. Die Glieder sind von einer gemeinsamen Hülle, welche auch vergallerten kann, umkleidet und treten später in Folge des Wachsthums oder eigener Bewegung aus der Scheide hervor. Letztere bleibt dann leer zurück, verliert indessen die Fähigkeit nicht, Eisenverbindungen aufzunehmen. Noch in der Scheide zerfallen die Glieder in kleinere Theile, die man als Sporen ansprechen muss. (Zopf nennt sie Mikrokokken.) Diese Sporen bilden entweder nach dem Austritt kleine Zoogloeen, aus welchen die Fäden entstehen, oder sie wachsen noch in der Scheide zu Fäden aus. Ueberhaupt ähnelt in allen erwähnten Beziehungen die *Cladothrix* in hohem Grade der *Crenothrix*, nur ist sie dünner. In einem Punkte aber weicht sie in charakteristischer Weise von derselben ab, in der Verzweigung nämlich. Während des Wachsthums eines Fadens biegt sich ein Stäbchen etwas nach aussen und wächst an dem höher liegenden Nachbarstäbchen vorbei; das schräge Glied theilt sich dann in eine obere und untere Hälfte, von denen die obere sich als Ausgangspunkt des Astes, die untere als Fortsetzung des Stammes darstellt (siehe die Fig. 42 *a* u. *b* bei ×). Der Ast wird grösser

---

[1]) Zeitschrift für Biologie, I. Bd., S. 26.

durch Bildung neuer Glieder. Diese sogenannte falsche Astbildung scheint der *Cladothrix* allein unter den Bakterien und Leptotricheen eigen zu sein. Die Hauptpflanze oder die Aeste entwickeln sich zu langen geraden oder gewundenen Fäden, welche wiederum in Stücke zerfallen und Ausgangspunkte neuer Generationen werden können[1]).

Die **Hefe-** oder **Sprosspilze**, Taf. III, Fig. 39 (*Blastomycetes*), bestehen aus einzelligen, runden oder ovalen Gebilden, welche sich nicht durch Theilung sondern durch Sprossung vermehren. Es bildet sich an einer Stelle der Mutterzelle eine Ausbuchtung, eine Knospe; dieselbe wächst, trennt sich ab und dient als Ausgangspunkt für neue Tochterzellen. Allgemein bekannt ist der *Saccharomyces cerevisiae*, die Bierhefe, der *Saccharomyces ellipsoides*, die Weinhefe u. s. w. Alle diese Pilze können in Wasser, welches Zuflüsse von Fabriken der betreffenden Industrien erhält, reichlich vorkommen. Unter den Hefen finden sich auch verschiedene chromogene Arten, z. B. eine schwarze, eine rosa, weisse u. dergl. Dieselben gehören nach den Untersuchungen von Hansen[2]) und Lindner[3]) den *Saccharomyceten* nicht an und spielen in der Gährungsindustrie keine Rolle. Die Sprosspilze wachsen in der Gelatine langsam zu Colonien aus und sind als solche schon bei 100facher Vergrösserung durch ihr grobes Korn und einen eigenthümlichen Glanz zu erkennen. Ihr Vorkommen im Wasser verdient bis jetzt keine besondere Beachtung.

Auf die Frage, ob die Hefen Entwickelungsstufen von Schimmelpilzen sind, sowie überhaupt auf botanische Streitfragen, gehen wir in diesem Werke nicht ein. Erwähnt werde noch, dass es oft unmöglich ist, aus dem mikroskopischen Bilde zu ersehen, ob die vorliegende Zelle eine Hefe oder die Spore eines gewöhnlichen Schimmelpilzes ist. Meistens hilft die Cultur über diese Schwierigkeit hinweg.

2) Die Schimmel.

Von den **Schimmelpilzen** kann eine grosse Anzahl im Wasser vegetiren, doch fructificiren die Schimmel darin entweder gar nicht oder nur mangelhaft, bilden auch eigenthümliche Mycelformen, so dass die sichere Unterscheidung der Art nur dem Fachmann möglich sein dürfte. Für die Wasseruntersuchung ist dieser Um-

---

1) Zopf, Zur Morphologie der Spaltpflanzen. Leipzig 1882.
2) Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1887, Nr. 95.
3) Wochenschrift für Brauerei 1887, Nr. 44.

stand nicht von grossem Belang, denn bis jetzt sind schädliche Wirkungen von Schimmelpilzen, welche mit dem Wasser eingeführt wurden, nicht bekannt geworden. Häufig erscheint auf den Culturplatten, sei es als zufällige Verunreinigung, sei es ausgesäet mit dem Wasser, *Mucor*, *Aspergillus* und *Penicillium*.

Die *Mucorineen*, Taf. V, Fig. 43 *a*, *b*, bilden Rasen, aus welchen lange Fruchthyphen mit kugelförmigen Sporangien aufsteigen. Letztere bestehen aus kugeliger Columella, welcher die von einer dünnen Membran bedeckten reifen Sporen einfach aufliegen.

Der *Aspergillus*, Taf. V, Fig. 44 *a*, *b*, *c*, hat Hyphen, welche oben kolbig angeschwollen und dicht mit radienartig angeordneten Basidien besetzt sind. Die Basidien schnüren die runden Sporen ab.

Bei *Penicillium*, Taf. VI, Fig. 45 *a*, *b*, sind die Fruchtträger verzweigt, die Enden lösen sich in Quirle auf, welche die Sporenketten tragen. Kommen viele dieser Pilze in einem Brunnenwasser vor, d. h. sind die Culturplatten mit Schimmelpilzen bedeckt, so ist es wahrscheinlich, dass in dem betreffenden Brunnen sich verwesende organisirte Materie vorfindet, auf welcher die reiche Fructification der Schimmelpilze stattgefunden hat.

Noch zwei Pilze bedürfen besonderer Erwähnung. Der eine ist *Selenosporium aquaeductuum*, Taf. VI, Fig. 46, welcher zuweilen in Wasserleitungen (München), an Mühlen und Turbinen (Braunschweig) durch seine starke Entwickelung unbequem wird. Er bildet an der Luft faserig gallertige, hier und da leicht röthlich gefärbte Massen, aus welchen die verzweigten sporentragenden Fäden aufsteigen. Die Sporen selbst sind spindel- oder sichelförmig und durch Querscheidewände getheilt.

Der andere ist *Leptomitus lacteus*, Taf. VI, Fig. 47, welcher hier und da in den Abwässern von Brauereien, Zuckerfabriken und dergl. in so grossen Mengen auftritt, dass er lästig werden kann.

3) Die chlorophyllhaltigen Wasserpflanzen.

Die chlorophyllhaltigen, mikroskopischen Wasserpflanzen sind gesundheitlich von geringem Belang. An und für sich schädliche mikroskopische grüne Wasserpflanzen sind nicht bekannt. Faulen aber grössere Mengen derselben, so können sie dadurch ungünstig wirken. Nur um einen ganz allgemeinen Ueberblick zu geben, mögen die folgenden Angaben dienen. Den Spaltpilzen stehen die sogenannten Spaltalgen (*Schizophyceen* oder *Phycochromaceen*) am nächsten. Diese Pflänzchen erscheinen nicht

chlorophyllgrün, sondern spangrün, blaugrün etc., bestehen aus Reihen einfacher Zellen und vermehren sich nur durch Theilung. Unter ihnen sind zu nennen: Die *Oscillarien*. Sie bilden spangrüne oder grünliche, bewegliche, sich schlängelnde, unverzweigte Fäden, welche meistens in der Höhe der Wasserlinie festsitzen, jedoch auch in der Tiefe des Wassers vorkommen. Sie verbreiten einen eigenthümlichen Modergeruch (Taf. VI, Fig. 48).

Die **Diatomeen** finden sich häufig in Wässern, welche dem Licht und der Luft zugängig sind. Diese eigenthümlichen Pflanzen besitzen als charakteristisches Merkmal einen Kieselpanzer, dessen eigenartige Structur durch Kochen der Pflänzchen mit Salpetersäure oder durch Glühen sichtbar gemacht werden kann. Zwischen zwei den Panzer zusammensetzenden Kieselschalen findet sich das Zellplasma, in welchem der gelbe oder gelbbraune Farbstoff, das Endochrom, in Körnern oder Platten abgelagert ist. Die Diatomeen sind selbstständiger Bewegung fähig. Oft hängen sie paarweise oder zu mehreren zusammen. Die Vermehrung geschieht durch Bildung zweier neuer Schalen in der Mutterpflanze oder durch eine Art Sporenbildung. Der Formenreichthum ist ein sehr grosser, Taf. VI, Fig. 49 *a*, *b*, *c*, *d*.

Die **Conjugaten** sind Algen, welche in Fäden angeordnet oder in einzelnen Zellen auftreten. Eine Astbildung findet nicht statt. Die Vermehrung erfolgt durch Copulation oder durch Theilung. Sie zerfallen in zwei Classen, die *Zygnemaceen* und *Desmidiaceen*. Erstere bilden Fäden, welche aus kräftigen, cylindrischen Gliedern bestehen. Ausgezeichnet sind sie durch die Anordnung des Chlorophylls in Bändern oder in Gruppen und durch die Sporenbildung. Entweder treiben zwei über einander liegende Zellen desselben Fadens je einen Fortsatz, diese verschmelzen mit einander und bilden so die Zygospore; oder je zwei Zellen von neben einander liegenden Fäden schicken Fortsätze aus, welche in Conjunction treten. Die Spore kann sich in einer der ursprünglichen Zellen oder in dem Verbindungsstück bilden.

Die *Desmidiaceen* bestehen aus verschieden geformten, dreieckigen oder vieleckigen, mit Zacken und Spitzen versehenen Zellen, welche meistens in symmetrische Hälften zerfallen und entweder einzeln oder in Gestalt von Fäden vorkommen. Die Zygospore wird durch Copulation gebildet. Andererseits findet auch eine Vermehrung durch Auswachsen und Theilung in der Medianlinie statt.

Fast alle Conjugaten leben in stehenden offenen Gewässern. Sie werden daher bei der Trinkwasseruntersuchung nicht oft

beobachtet; am häufigsten sind vielleicht *Closterium*, Taf. VI, Fig. 50, und *Cosmarium*, Taf. VI, Fig. 51.

Die grösseren Arten der Algen, die *Siphophyceae*, *Confervoideae*, *Characeae* und *Florideae* unberücksichtigt lassend, möge nur noch der *Protokokkoideae*, der kleinsten und zierlichsten Algen, Erwähnung gethan werden.

Diese Pflänzchen kommen entweder einzeln oder zu Familien verbunden vor und zeichnen sich durch ihre Kleinheit und Zierlichkeit aus. Auf Taf. VI sind abgebildet:

Scenedesmus, Fig. 52 und 53,
Pediastrum, Fig. 54,
Protokokkus, Fig. 55.

Die verschiedenen Protokokkusformen sind vielleicht nur Entwickelungszustände anderer Algen.

B. Mikroskopische Wasserthiere.

Ueber den Gehalt des Wassers an kleinen thierischen Bewohnern liegen verschiedene Angaben vor.

Franz Hulva[1]) hat in den Jahren 1877 bis 1881 mehr als 60 Untersuchungen des Oderwassers vorgenommen. In seinen Tabellen führt er als Befund drei verschiedene Arten von Rhizopoden auf; unter den Infusorien sind die Flagellaten mit drei, die Acinetinen mit einer Art verzeichnet, während vierzehn verschiedene Ciliaten, aber nur ein Rotifer und eine Annelide angegeben werden.

In den mehr die Flora des Brunnenwassers berücksichtigenden Beobachtungen von Bischoff (Berlin) und Harz (München) werden verschiedene Amoeben, Infusorien und Rotiferen genannt.

Eyferth untersuchte im Sommer 1882 570 Brunnen der Stadt Braunschweig. In dem in den „Braunschweiger Anzeigen“ Nr. 141, 1882 veröffentlichten Bericht sagt dieser Autor:

„Unter den Thierformen waren Infusorien, namentlich Monaden, fast immer vorzufinden, meist auch grössere Wimperinfusorien: *Vorticella*, *Cyclidium*, *Coleps*, *Paramaecium*, *Pleuronema*, *Urostyla* etc.“

96 mal fanden sich dem Berichte nach diese Infusorien, daneben Rotatorien: *Rotifer*, *Colurus*, *Lepadella* (21 mal); Würmer:

---

[1]) Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege, Ergänzungshefte, Bd. I, Heft 2. Beiträge zur Schwemmcanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau.

Nais (6 mal), *Anguillula* (34 mal); Milben und kleine Crustaceen: *Cyclops*, *Cypris* und *Daphnia* (13 mal).

„Im Allgemeinen dürfte eine schnellere Erneuerung des Wassers in den Brunnen, d. h. ein häufiges Benutzen und Auspumpen in vielen Fällen von grossem Vortheil sein; die Wässer gleichen häufig in mikroskopischer Beziehung den Wässern stehender Sümpfe. Die weitaus grösste Mehrzahl der Stadtbrunnen (Braunschweigs) liefert schlechtes Trinkwasser.“

In den Jahren 1879/81 wurden auf Veranlassung der Verwaltung der Stadt Prag die Brunnen revidirt; von 115 derselben führt Vejdowsky den Befund an thierischen Organismen auf. Er fand unter den Protozoen 22 Rhizopodenarten, 3 Sporozoen und 45 verschiedene Infusorien; unter den Würmern 6 Platelminthen, 2 Nematoden, 3 Rotatorien und 14 Anneliden, unter den Arthropoden 10 Crustaceenarten. Vejdowsky untersuchte nicht allein das Brunnenwasser sondern auch den Brunnenschlamm und beobachtete in letzterem die meisten der angegebenen Formen.

In den Jahren 1884 bis 1886 untersuchte Rzehak[1]) 40 Brunnen der Stadt Brünn und fand in denselben 11 verschiedene Arten von Protozoen, 18 Arten von Infusorien, 5 Wurmarten und 1 Crustacee.

Eine Zusammenstellung der Fauna und Flora der Trinkwässer des Staates Connecticut ist von Lewis in dem „Fifth annual report of the state board of health of Connecticut for the year 1882“ veröffentlicht. Aus derselben geht hervor, dass die in jenem Staate vorkommenden Organismen mit den in Norddeutschland gefundenen nahezu übereinstimmen.

Ueber die Fauna der Tiefbrunnen ist noch wenig bekannt. Eyferth hat sieben derartige Brunnen untersucht. Er fand meistens *Crenothrix* und führt nur bei einem Brunnenwasser „wenig lebende Infusorien“ an. Bischoff hat in vier Tiefbrunnen der Umgegend von Berlin ebenfalls *Crenothrix* gesehen, macht jedoch keine Angabe über thierische Organismen.

Es darf nicht vergessen werden, dass Temperatur und Jahreszeit, sowie andere äussere Umstände, wie auf das Wachsthum der Flora, so auf das Gedeihen der Fauna den grössten Einfluss ausüben. Man kann also zu verschiedenen Zeiten ganz verschiedenartigen Lebensformen in demselben Wasser begegnen.

---

[1]) Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Brünn. 1886.

Die im Wasser vorkommenden, hier hauptsächlich interessirenden Thiere lassen sich in die folgenden Hauptgruppen unterbringen:

1) Rhizopoden, Wurzelfüssler,
2) Infusorien, Aufgussthierchen,
3) Rotatorien, Räderthierchen,
4) Vermes, Würmer,
5) Arthropoden, Gliederfüssler.

Die **Rhizopoden** sind Schleimklümpchen aus homogenem Plasma, in welchem Körnchen, Kerne, Vacuolen, Blasen, auch Chlorophyllkörnchen, Nahrungsstoffe u. s. f. eingeschlossen sind. Das Plasma besitzt die Fähigkeit, an verschiedenen Stellen anscheinend willkürlich Fortsätze auszuschicken und wieder einzuziehen. Die Aufnahme der Nahrung findet unmittelbar in die Körpersubstanz statt. Einige der Wurzelfüssler bilden sich eine Hülle, sei es durch Differenzirung des Plasmas in eine äussere, etwas consistentere Masse und eine innere, weichere Schicht, sei es durch ein Festkleben von Diatomeenschalen etc. auf der Oberfläche ihres Körpers; jedoch bleiben eine oder mehrere Oeffnungen bestehen, durch welche die Pseudopodien in wechselnder Gestalt hervortreten. Unter den Rhizopoden sind in erster Linie die Amoeben zu nennen. Die meisten derselben halten sich im Schlamme der Brunnen und Gewässer auf oder befinden sich zwischen Algenfäden; doch schwimmen manche auch frei im Wasser umher. Die *Amoeba princeps*, Taf. VI, Fig. 56, ein Repräsentant der unbeschalten Gattungen, findet sich häufig in stehendem, viel organische und organisirte Stoffe führendem Wasser. Sie enthält stark lichtbrechende Körperchen, welche mit in die Wurzelfüsse hineingehen.

Die *Difflugia* bildet sich Schalen aus Diatomeenpanzern, Quarzkörnchen u. s. w., während die *Arcella* ein Gehäuse aus verdichtetem Protoplasma in Gestalt zweier schildförmiger Platten besitzt.

Eine nicht seltene Art der Rhizopoden sind die Sonnenthierchen, unter ihnen *Actinophrys sol*, Taf. VI, Fig. 57.

Die **Infusorien** bestehen aus einer mehr oder weniger deutlich erkennbaren äusseren Haut, der Cuticula, einer stärkeren Rindenschicht, dem Aussenparenchym und dem farblosen, körnigen Protoplasma des Innenparenchyms. Stets birgt das Aussenparenchym mindestens eine contractile Blase und einen oder mehrere Kerne. Unter ungünstigen Lebensbedingungen können sich die Infusorien encystiren, also Dauerformen bilden. Je nach der Art der Anhänge, welche die Aufgussthierchen besitzen, theilt man sie

in solche mit einer oder mehreren Geisseln: *Flagellatae*, ferner in solche, welche mit Saugeröhren ausgestattet sind: *Acinetinae* (Sauger) und endlich in solche, deren Körper in grösserer oder geringerer Ausdehnung mit kurzen Härchen, Wimpern, besetzt sind: *Ciliatae.*

Die Flagellaten, über deren Stellung im System, ob zum Pflanzen- oder Thierreich gehörig, Zweifel bestehen, besitzen als charakteristisches Merkmal die Geissel, ein Organ, durch welches sie sich entweder fortbewegen oder Wirbel erzeugen; auf letztere Weise ziehen sie die Nahrung in ihren Bereich. Die Zahl der Geisseln ist bei den verschiedenen Arten verschieden. Die Geisseln sind oft sehr zart und schwer zu erkennen, so dass es in manchen Fällen der Färbemittel bedarf, um diese Organe sichtbar zu machen. Viele Flagellaten haben in der Nähe des Geisselansatzes eine Mundöffnung. Die Gestalt der Wesen dieser Gattung ist rundlich oder oval, bei einigen Arten aber fischartig in die Länge gezogen. Häufig wechselt bei demselben Organismus die Form. Manche schwärmen als Einzelwesen frei umher, andere sind zu Colonien vereinigt (Coenobien), wieder andere sind auf Stielen befestigt. Während einige Arten farblos erscheinen, zeigen andere pflanzengrünen oder bräunlichen, an bestimmte Plasmaschichten gebundenen Farbstoff. Eine der gewöhnlichsten und kleinsten Formen ist *Cercomonas* und *Monas*, Taf. VI, Fig. 58, welche fast in allen Infusionen vorkommen. Zu den baumförmigen Monadinen gehört *Anthophysa*, Taf. VI, Fig. 59, deren Stiele als verfilzte braune Flocken im Wasser schwimmen. Zu den in Coenobien auftretenden Flagellaten werden die grössere Gallertkugeln bildenden *Volvocinen*, sowie einige verwandte Species gezählt. Bei manchen derselben besitzen die einzelnen Organismen Platten mit gelbbraunen Farbstoffen. Die *Eugleniden* sind längliche, spindel- oder fischförmig gestaltete Flagellaten. Viele Arten dieser Gattung sind grün gefärbt und haben am Vorderende ein rothes Stigma, welches oft in einer hyalinen Blase sitzt. Die Geissel erscheint zuweilen zungenförmig. Die gewöhnlichste Form ist die *Euglena viridis*, Taf. VII, Fig. 60.

Die kleine Gruppe der *Acinetinen* oder *Suctorien*, welche in Brunnenwässern nicht häufig zu sein scheint, zeichnet sich durch die an der Spitze zu Saugnäpfen ausgebildeten Tentakeln aus. Mit diesen Apparaten fassen die formbeständigen, farblosen, bei manchen Arten an Stielen befestigten Thiere ihre Beute und saugen sie aus.

Die Ciliaten sind unter den Infusionsthieren sehr zahlreich vertreten; sie charakterisiren sich, wie der Name schon sagt, durch

die Wimperbildung. Die Wimpern sind verschieden stark und vielfach so fein, dass man sie kaum erkennen kann. Sämmtliche Ciliaten haben eine Mundöffnung, welche oft in einer Vertiefung, dem Peristom, liegt und mit einem Saume stärkerer Wimpern, adorale Wimpern, oder einer schwingenden Membran umgeben ist. An den Mund schliesst sich ein Schlund, der bei einigen Arten durch stäbchenförmige Gebilde fischreusenartig erscheint und in das Innenparenchym führt. In letzterem sieht man zuweilen eine Anzahl von Ballen, welche aus verschluckten Stoffen bestehen; ferner sind Chlorophyllkörner und gelbbrauner Farbstoff im Inneren der Thiere nicht selten. Eine oder mehrere contractile Blasen, sowie einen oder mehrere Kerne birgt jede Ciliate.

Je nach der Art der Bewimperung unterscheidet man:

Holotricha; bei denselben sind die Wimpern über den ganzen Körper gleichmässig vertheilt, ohne dass sich um den Mund eine Zone stärker entwickelter Härchen befindet,

Heterotricha; neben der allgemeinen Bewimperung ist eine adorale Reihe stärkerer Wimpern vorhanden,

Hypotricha; nur auf der Bauchseite befinden sich Wimpern, während der Rücken nackt ist,

Peritricha; die Wimpern treten nur in einzelnen Zonen oder Bündeln auf.

Zu der ersten Kategorie gehört *Colpidium*, Tafel VII, Fig. 61, mit querliegendem Peristom und zahlreichen Speiseballen; das zierliche, kleine, durch seine schnellenden Bewegungen auffallende *Cyclidium*, Taf. VII, Fig. 62, sodann *Coleps hirtus*, Taf. VII, Fig. 63, sich auszeichnend durch die tonnenförmige Gestalt und stark ausgesprochene Längs- und Querfurchung; ferner *Paramaecium aurelia*; Tafel VII, Fig. 64, und das kleinere *Paramaecium putrinum*. Die letztere Gattung ist stark bewimpert, der Mund liegt als ovales Gebilde in dem Grunde einer schief verlaufenden, tiefen Längsfurche. Häufig findet sich auch das ovale *Glaucoma*, Tafel VII, Fig. 65; der grosse Mund hat zwei beständig sich bewegende Lippen.

Von den Heterotricha werde *Stentor polymorphus*, Taf. VII, Fig. 66, erwähnt. Das Thier vermag die verschiedensten Formen anzunehmen. Es ist überall mit feinen Härchen besetzt, das Peristom nimmt das ganze Vorderende des Körpers ein und ist mit starken Wimpern, welche zu dem tiefliegenden Munde führen, umgeben.

Die Hypotricha sind bilateral gebaut, der Rücken ist gewölbt, die Bauchseite flach, bewimpert, mit Mund und After versehen. Sehr gewöhnlich ist *Euplotes Charon*, Taf. VII, Fig. 67. Ueberall

gemein ist auch *Chilodon*, Taf. VII, Fig. 68, dessen Körper sich vorn in eine gebogene „tastende“ Membran fortsetzt. Dieses Thier zeigt sehr deutlich den fischreusenartigen Schlund. Ebenfalls häufig ist *Stylonichia*, Taf. VII, Fig. 69. Die Bewimperung des Randes kann leicht zu der Annahme einer totalen Bewimperung Veranlassung geben.

Die Peritricha haben drehrunde Körper, die Härchen bilden entweder einen geschlossenen Ring oder eine adorale Spirale, daneben sind zuweilen noch einzelne Wimperbüschel oder Ringe vorhanden.

Eine der verbreitetsten und merkwürdigsten Arten bilden die *Vorticellinen*, Taf. VII, Fig. 70. Die glocken- oder napfförmigen Thiere können sich strecken und zusammenziehen. Das weite Peristom birgt das Wimperorgan. Mit dem Hinterende des Körpers sitzen die Einzelwesen fest und zwar an contractilen Stielen, welche vereinzelt oder zu mehreren, verästelt oder unverästelt an irgend einem Gegenstande haften. Hier und da trennen sich die Vorticellen von ihren Stielen; es bildet sich dann an dem hinteren Ende eine ringförmige Furche (siehe Fig. 70) mit einem Wimperkranz; vermittelst desselben schwimmen die Thiere frei umher. Andere Peritrichen leben als runde Körper immer frei im Wasser. Zu diesen gehört die *Halteria*, Taf. VII, Fig. 71, welche ausser dem Wimperkranz des Peristoms auch noch in der Mitte des Körpers einen Ring feiner, langer Springborsten trägt. Die Bewegungen dieser kleinen, grünlich erscheinenden Kugel sind sehr lebhafte.

Die **Rotiferen** haben einen bilateral symmetrischen Bau; Rücken und Bauch sind verschieden. Man unterscheidet drei Theile, Kopf, Fuss und Rumpf. Die beiden ersteren können gewöhnlich in den letzteren zurückgezogen werden. Am Kopfe befindet sich der Mund, welcher bei einigen Arten nicht genau in der Mittellinie liegt. Derselbe ist umgeben von dem Räderorgan, d. h. Wimpern, welche nicht alle zu gleicher Zeit, sondern nach einander schwingen, wodurch der Eindruck eines mit Zähnen versehenen, um den Mund sich bewegenden Rades hervorgerufen wird. Zwischen dem oft lappig erscheinenden Räderorgan tritt ein mehr oder weniger grosser, bewimperter Rüssel hervor. Die rothen Pigmentflecke des Kopfes werden für Augen gehalten. In dem Rumpf liegt das Verdauungsorgan, welches übrigens nur bei den Weibchen vorhanden ist, und die Fortpflanzungsapparate. Als charakteristisches Erkennungsmerkmal für die Rotatorien ist das zwischen Mund und Schlund eingeschaltete, fast beständig in Bewegung befindliche mit Chitinkiefern besetzte Kauwerkzeug anzusehen.

Der Fuss, die directe Fortsetzung des Körpers, kann stielartig oder gegliedert sein. Das Endglied des Fusses ist griffelförmig oder es besteht aus zwei getrennten zehenartigen Gebilden. Die Männchen, welche seltener gefunden werden, weichen von den Weibchen oft sehr in Gestalt und Grösse ab.

Am häufigsten begegnet man im Trinkwasser dem *Rotifer vulgaris*, Taf. VII, Fig. 72. Das Räderorgan ist nur mässig entwickelt, die Augen befinden sich, wenn das Thier sitzt, vor dem Rüssel.

Zu den **Vermes** rechnen wir die sehr häufig vorkommende *Anguillula*, Taf. VII, Fig. 73, die sich schlängelt, aber nicht eigentlich zu schwimmen vermag; ferner die mit Borsten versehenen *Nais*-Arten.

Die **Arthropoden** zeigen bereits so eigenthümliche und grosse Formen, dass zu ihrer Charakteristik die Abbildung einiger Arten genügen dürfte. Zu den am häufigsten vorkommenden gehören: *Cyclops quadricornis*, Taf. VII, Fig. 74. Ebenfalls nicht selten sind die *Wassermilben*, Taf. VII, Fig. 75, und die *Bärthierchen*, Taf. VII, Fig. 76.

V.

Allgemeine Beziehungen der im Wasser vorkommenden Organismen zum Wasser.

Cohn theilt in seinen Beiträgen zur Biologie der Pflanzen, Bd. I, S. 113, die im Wasser vorkommenden Organismen in drei Kategorien, „welche einem verschiedenen Grade der Reinheit des Wassers entsprechen. 1) Diatomeen und grüne Algen (*Conferven*, *Protokokkus*, *Scenedesmus* etc.) setzen ein an organischen Stoffen armes Wasser, sowie Zutritt des Lichtes voraus, unter dessen Einfluss sie die Kohlensäure des Wassers zerlegen und zu ihrer Ernährung verwerthen. In faulendem Wasser gehen diese Algen bald zu Grunde; von ihnen ernähren sich gewisse grössere Infusorien, insbesondere viele Ciliaten (*Nassula*, *Loxodes*, *Urostyla* etc.), von letzteren oder direct von den Algen wieder Entomostraceen (*Daphnia*, *Cyclops*, *Cypris*) und die meisten Räderthiere, sowie Borstenwürmer (Naiden) und Mückenlarven. Ihre Gegenwart in geringer Zahl ist daher innerhalb gewisser Grenzen mit der Reinheit des Wassers durchaus nicht unvereinbar. — 2) Brunnen-

wasser, das viel organische Reste in fester Form suspendirt enthält, ist der Boden für Wasserpilze, welche sich von jenen Ueberresten nähren. Von organischen Resten leben auch die carnivoren Infusorien (gewisse Amoeben, *Paramaecium Aurelia*, *Amphileptus Lamella*, *Oxytricha Pellionella*, *Epistylis spec.*, *Chilodon Cucullus*, *Euplotes Charon* etc., ferner *Anguillulae* und das Räderthier *Rotifer vulgaris*, sowie gewisse Tardigraden und Milben. — 3) Brunnenwasser endlich, welches organische Stoffe in grosser Quantität gelöst enthält, befindet sich in einem Zustande der Fäulniss oder Gährung, der sich oft durch üblen Geruch und Entwickelung von Gasen bemerklich macht, und wimmelt in Folge dessen von Gährungspilzen und den eigentlichen Fäulnissinfusorien, die, mundlos, sich ausschliesslich von gelösten organischen Verbindungen ernähren und mit dem Aufhören des Fäulnissprocesses verschwinden. Es sind das Schizomyceten aller Art und die meisten *Infusoria flagellata*: Bakterien (Zoogloea), Vibrionen, Spirillen, Monaden, Chilomonaden, Cryptomonaden u. s. w.; gewisse Amoeben, *Peranema trichophorum*, auch wenige grössere bewimperte Infusorien (*Glaucoma scintillans*, *Vorticella infusionum*, *Colpoda cucullus*, *Enchelys*, *Paramaecium putrinum*, *Cyclidium glaucoma*, *Leucophrys pyriformis*), welche sich unter solchen Bedingungen am reichlichsten und zwar so massenhaft entwickeln, dass das Wasser von ihnen oft undurchsichtig, milchähnlich getrübt, opalisirend aussieht. Solches Wasser ist offenbar zum Getränk nicht geeignet, gleichwohl habe ich gefunden, dass einige Breslauer Brunnen diesen Charakter an sich tragen."

Zu ähnlicher Aufstellung gelangte Hirt[1]), auch ihn hatte ebenso wie Cohn eine Untersuchung der Brunnenwässer Breslaus zu dieser Auffassung gebracht.

Franz Hulva untersuchte das Oderwasser vor und hinter den Einflüssen der Stadtcanäle Breslaus; während sich an den ersteren Entnahmestellen nur grüne Algen, Diatomeen und wenige Infusorien zeigten, traten nach der Aufnahme der Stadtabwässer Wasserpilze und Infusorien in reicher Menge auf.

Unter den von Cohn aufgestellten Thesen kann man ohne Weiteres dem Satze beipflichten, dass die chlorophyllhaltigen Pflanzen, sowie die pflanzenfressenden Infusorien und Crustaceen, wenn sie nur in mässiger Anzahl vorkommen, ein sonst brauchbares Wasser überhaupt nicht oder nur wenig in seinem Werthe heruntersetzen.

---

1) Zeitschrift f. Biologie, Bd. XV, S. 91.

Ebensowenig ist dem letzten Satze Cohn's die volle Anerkennung zu verweigern. Wenn ein Wasser von Spaltpilzen, Amoeben, Monaden, Ciliaten u. s. w. so erfüllt ist, dass es opalisirend oder getrübt erscheint, so befindet es sich im Zustande der Fäulniss und ist zum Gebrauch ungeeignet.

Zwischen diesen beiden Extremen aber finden sich unendlich viele Abstufungen in dem Gehalt der Wässer an Organismen. Wir haben daher weiter zu prüfen, ob aus der Anwesenheit bestimmter Pflanzen oder Thiere ein Schluss auf die Reinheit und damit auf die Brauchbarkeit eines Wassers gezogen werden kann.

Betrachten wir zuerst die Pflanzen, so legt Cohn den Wasserpilzen oder Fadenbakterien (*Crenothrix*, *Beggiatoa*, *Cladothrix* etc.) ein gewisses Gewicht bei. Von der Beggiatoa ist bekannt, dass sie ein Wasser liebt, welches reichlich organische Substanz enthält, z. B. Fabrikabflusswässer, und dass sie in solchem Wasser zu üppiger Entwickelung kommt. Es würde also starke Wucherung derselben ein verschmutztes Wasser anzeigen. Andererseits aber findet sie sich auch zahlreich in Schwefelquellen, deren Gehalt an organischer Substanz nur gering ist. In reinem Brunnenwasser, in strömendem Flusswasser kommt sie nur vereinzelt, im Wasser von Teichen und kleinen Seen häufiger vor. Cladothrix ist ein Pilz, dessen reichliches Wachsthum auf schlechte Wasserbeschaffenheit schliessen lassen soll. Es steht fest, dass diese Fadenbakterie in gutem Brunnenwasser und rasch strömendem Flusswasser selten, in stagnirendem Wasser aber häufig angetroffen wird. Da Cladothrix mit Vorliebe auf verwesenden Stoffen wächst, so zeigt sie wohl die Anwesenheit faulfähiger Substanzen im Schlamm an, über die Beschaffenheit des Wassers selbst jedoch gewährt sie keinen genügenden Aufschluss. Die Crenothrix kommt im Boden selbst vor; von da aus gelangt sie in die Brunnen und vermehrt sich dort. In Berlin wurde sie durch ihre massenhaftes Vorkommen so lästig, dass zur Anlage kostspieliger Filteranlagen geschritten werden musste, und dabei hatte das Wasser der Tegeler Brunnen, in welchem sie mehrere Fuss hoch lagerte, einen nur geringen Gehalt an organischen, also fäulnissfähigen Substanzen. Die in 100 000 Theilen Wasser vorhandene organische Materie reducirte im Durchschnitt 1,36 Thle. Kaliumpermanganat.

Es zeigt also ein grosser Gehalt an Wasserpilzen durchaus nicht in allen Fällen einen hohen Gehalt des Wassers an zersetzbaren Substanzen an. Diese an und für sich unschädlichen Pflanzen machen jedoch, wenn sie in grösseren Mengen auftreten, das Wasser unansehnlich und unappetitlich; sie können zudem da-

durch lästig werden, dass sie nach dem Absterben in Fäulniss übergehen.

Was die einzelnen Classen der niederen Thiere anlangt, so kennen wir die Existenzbedingungen der Rhizopoden zu wenig, um auf die Anwesenheit einzelner Organismen dieser Classe hin eine Ansicht über die Beschaffenheit eines Wassers zu begründen. Die Infusorien leben von Pflanzen, von Spaltpilzen, von faulenden Stoffen oder von anderen Thieren. Die Flagellaten, unter ihnen z. B. Monas, Cercomonas, zeigen sich in fauligen Infusionen immer in reicher Anzahl, aber man begegnet den Monaden gelegentlich auch in notorisch guten Brunnen oder sonstigen Wasserbezugsquellen. Unter den Ciliaten sind *Paramaecium putrinum*, *Euplotes Charon*, *Colpidium colpoda* und andere zu nennen, welche in faulendem Wasser fast nie fehlen. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass sie in brauchbaren Wässern gar nicht vorhanden seien. So viel in Zersetzung befindliche Substanz, als nöthig ist, um einigen Exemplaren das Leben zu fristen, dürfte, vereinzelte Fälle vielleicht ausgenommen, überall vorhanden sein. Rotiferen, Würmer und Crustaceen finden sich sowohl in schlechtem als auch in gutem Wasser.

Mit Sicherheit kann daher vorläufig noch keine Species als charakteristisch für verunreinigtes Wasser angesehen werden. Zudem ist es für den Laien nicht leicht, die im Schmutzwasser lebenden, von ähnlichen in reinem Wasser vegetirenden Thieren zu unterscheiden. Eyferth sagt von *Stylonichia pustulata:* „Sehr gemein in allen fauligen Infusionen", von *Stylonichia histrio:* „Ueberall in klaren Wässern." Die beiden Thiere sind aber in ihrer Form so wenig verschieden, dass der Nichtzoologe sie schwerlich immer aus einander halten dürfte. Auch Hirt erkennt diese Schwierigkeiten an, wenn er sagt: „Aus jeder einzelnen Wasserprobe werden von dem Niederschlage und dem Häutchen 30 bis 40 Präparate angefertigt und so lange untersucht, bis man über den allgemeinen Charakter derselben ins Klare gekommen ist; erst dann geht es an die für den Hygieniker eher entbehrliche detaillirte Bestimmung der einzelnen Organismen. Die hierzu erforderlichen Kenntnisse, welche theils der Botanik, theils der Zoologie angehören, können natürlich nur durch längere Uebungen und methodischen Unterricht erlangt werden."

Giebt uns somit die Art der Organismen, abgesehen von den Spaltpilzen und Thieren, welche bestimmte Krankheiten erregen, und abgesehen von den Bakterien überhaupt, von welchen später ausführlicher die Rede sein wird, nicht den nöthigen Anhalt, um

über die Mehr- oder Minderwerthigkeit eines Wassers zu urtheilen, so thut dieses doch in gewisser Beziehung die Anzahl der kleinen Lebewesen. Jeder noch so geringe Brunnenschlamm, die Brunnenwände, die Fassung der Quelle liefern genügendes Material, um einige Algen oder Wasserpilze zu ernähren. Sterben diese ab, so sind sicherlich Schizomyceten vorhanden, um die Fäulniss einzuleiten; von den Bakterien nähren sich wieder andere Wesen, die wiederum absterben oder weiter entwickelten Thieren zur Nahrung dienen. Kleine Mengen in Zersetzung begriffener Substanzen sind daher fast überall vorhanden, einzelne niedere Organismen somit in fast jedem Wasser zu erwarten. Dahingegen kann ein reiches pflanzliches und thierisches Leben nur dort zur Entwickelung kommen, wo reichliche Nahrung sich vorfindet. Wir dürfen also mit vollem Rechte aus dem Vorhandensein vieler und mannichfaltiger Organismen auf einen grösseren Gehalt des Wassers an zersetzungsfähigen Körpern und damit auf eine Verschmutzung desselben schliessen.

Cohn selbst betont in den vorstehend angeführten Sätzen an zwei Stellen die Wichtigkeit der Menge. Hirt sagt wörtlich: „Bei der Beurtheilung der Güte des Wassers wird vorzugsweise auf die Menge der Saprophyten Rücksicht zu nehmen sein, da aus dem Vorkommen einiger Exemplare wenig oder nichts zu schliessen ist; eine beschränkte Anzahl vereinzelter findet sich bisweilen in gutem Wasser.“ Chamberlain erklärt[1]): „Wenn die niederen Formen der Infusorien reichlich gefunden werden, zeigen sie Verunreinigung an. In der That, ein Wasser, welches mehr als gewöhnlich mit niederen Lebewesen angefüllt ist, muss als verdächtig betrachtet werden.“ Roth und Lex[2]) äussern sich darüber in folgender Weise: „Die eigentliche Heimath aller dieser Wesen sind bekanntlich Sümpfe und andere stehende oder langsam fliessende, organische Substanzen enthaltende Wässer, Flüsse, Tümpel und Rinnsteine. In relativ reinem Brunnenwasser und dem Filtrat der Wasserwerke finden sich auch nur die kleinsten Formen derselben und nur in kleinen und vereinzelten Exemplaren. Am sichersten trifft man sie hier in der Nähe von kryptogamischen Vegetationen oder Gewebstrümmern, die meist mit blossem Auge zu bemerken sind. — Das Vorkommen grösserer Formen (Vorticellen) und grösserer Mengen

---

[1]) Organic impurities in drinking water. 5. Annual report of the state board of health of the state of Connecticut 1883.

[2]) Handbuch der Militair-Gesundheitspflege. I. Band.

scheint in der Regel auf einer stärkeren Insufficienz der künstlichen oder natürlichen Filterschichten oder darauf zu beruhen, dass sich im Brunnenkessel vermöge der Anwesenheit von viel organischer Substanz und wenig Bewegung eigene Bildungs- resp. Vervielfältigungsherde dieser Wesen etablirt haben. Sie setzen also in der Regel erhebliche Verunreinigungen oder doch die gewöhnlichen Bedingungen derselben im Wasser voraus und können dann auch durch ihr Absterben und ihre Zersetzung neue Quellen der Verunreinigung werden."

Hieraus ergiebt sich, dass zur Zeit mehr Werth auf die Menge als auf die Art der mikroskopischen Pflanzen und Thiere zu legen ist.

Die Beziehungen der in einem Wasser vorhandenen Organismen zum Wasser lassen sich in folgender Weise darstellen:

1. Ein Wasser, welches grüne Algen und Diatomeen in nicht zu grosser, Wasserpilze und niedere Thiere aber in geringer Zahl enthält, ist dessbalb allein noch nicht als unrein zu betrachten.

2. Mit zunehmender Zahl der Organismen nimmt die Ansehnlichkeit und Appetitlichkeit, kurz die gute Beschaffenheit des Wassers ab. Enthält ein Wasser reichliche Mengen von Organismen, so ist dasselbe als unrein, und da Niemand unreines Wasser verwenden kann oder will, auch als unbrauchbar zu bezeichnen.

Erwähnt sei, dass der Ort der Entnahme auf die Menge der in die Wasserprobe übergehenden Organismen von Einfluss sein kann. An der Oberfläche, am Rande, zwischen grösseren Pflanzen, am Boden des Wassers oder gar im Schlamm ist die Zahl der Lebewesen eine grössere als im freien Wasser.

VI.

Organismen als Krankheitserreger.

Wenn auch die Organismen durch ihre Anwesenheit die geringere Qualität eines Wassers darthun oder bedingen, so ergiebt sich daraus doch keineswegs von vornherein, dass sie auch im Stande sind, unsere Gesundheit zu schädigen. Um über diesen Punkt Aufklärung zu erhalten, müssen die einzelnen Thier- und

Pflanzenarten bezw. Species untersucht und beobachtet sowie die Beziehungen der Krankheiten zum Wasser erforscht werden. Diese Aufgabe ist erst seit wenigen Jahren in Angriff genommen und nur zum geringsten Theil gelöst, wir stehen auch hier noch am Beginn der Erkenntniss; dennoch sind schon zahlreiche Resultate erreicht und mannichfaltige Wege vorgezeichnet, welche voraussichtlich zu weiteren Erfolgen führen werden.

Eigentlich giftige Thiere, d. h. solche, deren Genuss toxisch wirkt und die so klein sind, dass sie beim Trinken unbemerkt verschluckt werden könnten, sind bis jetzt nicht bekannt. Dahingegen können mit dem Trinkwasser kleine Thiere, resp. deren Larven oder Eier eingeführt werden, welche die Gesundheit und das Leben des Menschen dadurch zu gefährden vermögen, dass sie im Körper weiter leben, sich entwickeln und eventuell vermehren.

Zweifellos vermögen die Eier oder Embryonen von Eingeweidewürmern, wenn sie mit der Nahrung oder dem Getränk genossen werden, Helminthiasis zu bewirken.

Es ist natürlich für die hier zu erörternde Frage gleichgültig, ob die Eier bezw. Embryonen direct oder in ihren Zwischenwirthen genossen werden, wenn die letzteren nur so klein sind, dass sie als Verunreinigungen des Wassers aufgefasst werden können.

Von dem *Ascaris lumbricoides* und dem *Trichocephalus dispar* nahm man nach dem Vorgange Davaine's, schon seit langer Zeit an, dass sie ausser auf andere Weise auch durch das Wasser verbreitet werden können.

L. Sievers[1]) hat versucht, aus dem Material des pathologisch-anatomischen Institutes zu Kiel den Einfluss des Trinkwassers auf die Verbreitung jener beiden Entozoen nachzuweisen. Bereits seit dem Jahre 1872 wurde unter Heller's Leitung genau auf die Darmeinwohner bei den Sectionen geachtet und für die Jahre 1872 bis 1877 von Gribbohm, für die Jahre von 1877 bis 1887 von Sievers eine Zusammenstellung gemacht. Für die statistische Bearbeitung dieser Frage lagen die Verhältnisse insofern günstig, als Kiel sein Wasser bis zum Jahre 1880/81 aus einem offenen, in allernächster Nähe der Stadt liegenden, vielfachen Verunreinigungen durch Fäcalien ausgesetzten Teich bezog, während nach dieser Zeit eine Wasserversorgung aus Brunnen eingeführt wurde, die vor Verschmutzung mit Fäcalien gesichert waren.

---

[1]) L. Sievers, Schmarotzerstatistik aus den Sectionsbefunden des pathologischen Institutes zu Kiel vom Jahre 1877 bis 1887. Kiel 1887.

Es	fanden	sich	in	den	Jahren	*Askariden*	bei	Proc.	der	Leichen	
„	„	„	„	„	1872—77	„	„	18,3	„	„	
„	„	„	„	„	1877—81	„	„	19,6	„	„	
„	„	„	„	„	1881—87	„	„	15,7	„	„	

Trichocephalus dispar war vorhanden

in den Jahren	bei Proc. der Leichen	
1872/77	32 „	(Gribbohm)
1877/78	28,6 „	(Sievers)
1878/79	19,7 „	„
1879/80	25,0 „	„
1880/81	23,1 „	„
1881/82	28,8 „	„
1882/83	17,5 „	„
1883/84	13,6 „	„
1884/85	16,4 „	„
1885/86	15,7 „	„
1886/87	17,2 „	„

Hiernach hat also mit Einführung des besseren Trinkwassers die Zahl der beiden Wurminfectionen abgenommen und es ist mit einiger Wahrscheinlichkeit dieses Verhältniss ein causales.

Ein für den Menschen seltener, für die Einhufer, Wiederkäuer und Nager häufiger und gefährlicher Schmarotzer ist der Leberegel, *Distoma hepaticum.* Die Eier und Larven desselben finden sich in gewissen Stadien ihrer Entwickelung frei im Wasser, später leben sie in kleinen Wasserthieren, z. B. der Schnecke *Limnaeus minutus*, *Lim. pereger*, was Leuckart nachgewiesen hat, und gelangen von dort aus in den Darm der Warmblüter, besonders der Schafe. In einem Jahre gingen in England zwei Millionen Schafe an der durch Distomen bedingten Leberfäule zu Grunde.

Distoma haematobium ist ein in Afrika häufiger Parasit, welcher in den Blutgefässen des Menschen angetroffen wird und den Tod des befallenen Individuums bewirken kann. Die Distomenbrut lebt in jungen, kleinen Mollusken und Wasserinsekten, welche beim Trinken verschluckt werden. Im Magen und Darm gehen die Zwischenwirthe zu Grunde, die Distomen werden frei und dringen in die Gewebe.

In vielen tropischen und subtropischen Gegenden Afrikas, Asiens und Amerikas ist die *Filaria medinensis* ein nicht seltener Gast in dem Zellgewebe des Menschen. Fedschenko[1]) wies nach,

---

[1]) Leuckart, Die menschlichen Parasiten und die von ihnen herrührenden Krankheiten. 1876.

dass die Embryonen der Medinawürmer in Cyclopen hausen. Mit dem Trinkwasser gelangen die kleinen Crustaceen in den Magen; der Wurm wird daselbst frei und erlangt im Darm seine Reife. Von dort aus treten dann die befruchteten Weibchen ihre Wanderungen an.

Die *Filaria sanguinis*, ein in Asien und Amerika weit verbreiteter Wurm, bewirkt eine eigenthümliche Chylurie beim Menschen. Nach Manson's und Meyer's Untersuchungen[1]) gehen die Filarien mit dem Blut in die blutsaugenden Musquitoweibchen über. Einige Würmer wandeln sich in diesen zu Larven um und gelangen mit den Musquitos, wenn die Eier abgesetzt werden, in das Wasser, um von dort aus entweder direct oder durch Zwischenwirthe zum Menschen zurückzukehren.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die sogenannte Cochinchina-Diarrhoe auf der Anwesenheit von Anguillen beruht und dass die Infection mit jenen Thieren durch das Trinkwasser geschieht.

Die Anchylostomasie wird, wie bereits Seite 394 angegeben, durch das die Larven enthaltende Wasser verbreitet. Leichtenstern[2]) nimmt an, dass auf den Ziegelfeldern Kölns nicht so sehr das Trinkwasser als das zum Verarbeiten des Lehmes gebrauchte Nutzwasser der Vermittler der Krankheit sei.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass einigen der im Wasser vorhandenen Angehörigen des Thierreichs eine specifische Schädlichkeit innewohnt und dass das Verschlucken kleiner Thierchen nicht ganz so ungefährlich ist, wie man glauben könnte. Doch tritt diese Schädlichkeit sehr zurück gegenüber der Verbreitung von Seuchen durch das Wasser.

Seit langer Zeit bereits glaubte man, dass das Trinkwasser geeignet sei, Krankheiten zu verbreiten. Schon die „Brunnenvergiftungen" der alten Zeit und des Mittelalters deuten auf das Wasser als die Quelle der Ansteckung hin. Seitdem haben sich die Begriffe geklärt, und es hat sich gezeigt, dass man mit der Beschuldigung des Trinkwassers häufig zu weit gegangen ist. Durchmustern wir jetzt die Reihe der Infectionskrankheiten, so muss gleichwohl zugegeben werden, dass bei einigen die Möglichkeit der Uebertragung durch Wasser nicht von der Hand zu weisen ist.

Bezüglich der Ruhr führt Hirsch[3]) mehrere Beispiele auf. So erzählt er einen von Read angegebenen Fall. Im Jahre 1870

---

[1]) Manson, the filaria sanguinis hominis. London 1883, und Meyer, Lancet 1887, pag. 713.

[2]) Deutsche medicinische Wochenschrift, Juli 1885.

[3]) Handb. d. historisch-geographischen Pathologie. 2. Aufl. 3. Abth. 1886.

herrschte in Metz bei zwei Regimentern eine schwere Ruhrepidemie, während die übrigen Truppenkörper von dieser Krankheit ganz verschont blieben. Jene hatten ein mit Fäcaljauche stark verunreinigtes Brunnenwasser getrunken. Nach Schliessung der Brunnen hörte die Krankheit schnell auf. Im Jahre 1881 entnahmen die in derselben Kaserne liegenden Truppen das Trinkwasser abermals aus den erwähnten Bezugsquellen, wonach wiederum Ruhrfälle auftraten. Das Schliessen der Brunnen hatte auch dieses Mal den gewünschten Erfolg.

Nach den Untersuchungen von Kartulis[1]) ist die epidemische Dysenterie auf Amoeben zurückzuführen, welche regelmässig in den dysenterischen Stühlen und in den dysenterischen Geschwüren vorhanden sind, während sie ebenso regelmässig bei anderen Krankheiten fehlen.

Die Malaria wird in einzelnen Fällen gleichfalls zu dem Genuss von Trinkwasser in Beziehung gebracht. Boudin (confr. Hirsch l. c.) führt an, dass auf einem von Bona nach Marseille bestimmten Kriegsschiffe eine schwere Malaria-Epidemie ausbrach. Von der 229 Mann starken Besatzung erlagen 13 und 98 mussten in Marseille dem Lazareth überwiesen werden. Die Untersuchung ergab, dass mehrere Tonnen widerlich riechenden und schmeckenden Sumpfwassers mitgenommen waren. Nur die Personen erkrankten, welche von dem unreinen Wasser genossen hatten, während unter denen, die reines Wasser getrunken, auch nicht ein Erkrankungsfall vorkam. Mit hoher Wahrscheinlichkeit muss auch die Malaria auf lebende Wesen, die den Protozoen zuzurechnen sein dürften, auf die sogenannten Plasmodien der Malaria zurückgeführt werden.

Dass das Gelbfieber ebenfalls durch den Genuss bezw. Gebrauch von Wasser übertragen werden kann, dürfte kaum zu bezweifeln sein. Schon das vorwiegende Gebundensein dieser verheerenden Seuche an die See- und Flussufer, sowie das auffallend häufige Erkranken von Schiffsbesatzungen spricht für diese Annahme.

Man darf annehmen, dass auch Milzbrand, Rotz und ähnliche Affectionen hier und da durch das Wasser verbreitet werden. Für den Milzbrand liegen sogar einige darauf hindeutende Beobachtungen vor.

Während aber die Propagation der erwähnten Krankheiten durch das Wasser eine relativ seltene zu sein scheint, dürfte sie

---

[1]) Zur Aetiologie der Dysenterie in Aegypten. Virchow's Archiv 1887, S. 521.

bei zwei anderen Seuchen, dem Abdominaltyphus und der Cholera, häufiger vorkommen. Selbstverständlich können diese Krankheiten ausser durch Wasser auch noch durch manche andere Medien und auf manche andere Weise übertragen werden. Aber jedenfalls hat die epidemiologische Forschung eine grössere Anzahl von Beweisen für die Verbreitung von Cholera und Typhus durch das Wasser erbracht. Aus der grossen Reihe der einschlägigen Erfahrungen sollen nur die folgenden als Beispiele angeführt werden:

Während der Cholera-Epidemie des Jahres 1854 zu London[1]) erfolgte in der Broadstreet und deren nächster Umgebung ein plötzlicher, explosionsartiger Ausbruch der Krankheit. Am zweiten Tage nach Beginn dieses Ausbruches erkrankten 143 Personen, von denen 70 starben; am dritten erkrankten 116, und erlagen 127 Personen. Von da an nahm die Zahl der Erkrankungen schnell ab. Es wurde nachgewiesen, dass fast alle Befallenen das Wasser des öffentlichen Brunnens vor dem Hause Nr. 40 jener Strasse getrunken hatten, während solche Leute, die jenes Wasser nicht genossen, z. B. 70 Arbeiter einer nahegelegenen Brauerei, nicht von der Seuche zu leiden hatten.

Nun ereignete es sich, dass in Hampstead (Westend) eine Dame am dritten Tage nach jenem Ausbruch an Cholera erkrankte und starb. Der Sohn dieser Frau besass eine Fabrik in Broadstreet und brachte seiner Mutter täglich eine Flasche Trinkwasser aus besagter Pumpe mit, da sie dieses Wasser dem von Hampstead vorzog. Auch eine Nichte der Dame, welche dort zum Besuch war, trank von dem Wasser; sie kehrte dann nach ihrer Behausung in Islington zurück und erlag ebenfalls der Cholera. Zu jener Zeit war weder in Westend noch in Islington Cholera. Ausser diesen beiden Personen trank nur noch eine Dienerin von dem Inhalt der Flasche, auch sie erkrankte, genas jedoch.

Die directe Verunreinigung jenes Brunnens mit Fäcalien von Cholerakranken konnte nicht nachgewiesen werden. Es fiel jedoch mehreren der Personen, welche das Wasser zu trinken pflegten, auf, dass es zu jener Zeit einen widerlichen Geruch hatte. In Broadstreet wohnte der Ornithologe Gould; von einem Ausfluge am dritten Tage nach dem Ausbruch der Seuche zurückgekehrt, liess er sich Wasser aus jener Pumpe holen, doch schreckte der ekelhafte Geruch desselben ihn und seinen Assistenten vom Genusse zurück; sie blieben gesund, während das Hausmädchen, welches das Wasser getrunken hatte, erkrankte.

---

[1]) Snow: On the mode of communication of Cholera. London 1855.

Ein deutliches Beispiel, wie die Choleraausbreitung an die Wasserversorgung geknüpft sein kann, bieten die südlich der Themse gelegenen Bezirke Londons. Die Hauptstadt Englands bezieht ihr Wasser von verschiedenen Gesellschaften. Wir lassen die nördlichen Wasserwerke ganz ausser Betracht und beschränken uns auf die südlichen, die Southwark-Vauxhall, die Lambeth und die Kent Company. Letztere beschäftigt uns hier nicht, da sie ihr Wasser nicht aus der Themse, sondern anfänglich aus dem Flüsschen Ravensbourne, später aus Tiefbrunnen entnahm. Die Southwark and Vauxhall Gesellschaft schöpfte bis über das Jahr 1832 hinaus ihr Wasser an Londonbridge, einem Ort, wo die Themse schon die Abfälle fast der ganzen Stadt aufgenommen hatte; dann verlegte sie die Entnahmestelle nach Battersea, welches weiter westlich, somit stromaufwärts gelegen ist. Dennoch war das Wasser dort um das Jahr 1849 unreiner, als es bei Londonbridge im Jahre 1832 gewesen war. In dieser Zeit war nämlich die Einwohnerzahl der Stadt um ein Bedeutendes gestiegen; auch hatte man die Kothgruben abgeschafft und Wasserclosets eingerichtet, deren Inhalt in den Fluss geschwemmt wurde.

Die Lambeth Company nahm von Beginn ihres Bestehens an das Wasser gegenüber der Hungerfordbridge. Diese Brücke liegt fast in der Mitte der Stadt. Im Jahre 1851 indessen verlegte sie ihre Schöpfstelle aus London heraus nach Thames Ditton, einem Ort, bis zu welchem die Fluth nicht mehr dringt, wo also ein Wasser zur Verfügung stand, welches durch die Spüljauche der Hauptstadt nicht verunreinigt werden konnte. Nach dem Jahre 1854 kam das Gesetz von 1852, die bessere Wasserversorgung Londons betreffend[1]), zur Ausführung. Durch das Gesetz wurde unter Anderem verlangt, dass kein Wasser für den Bedarf der Stadt unterhalb Teddington Lock — also höher wie Kingston, der gewöhnlichen Fluthgrenze — genommen werde und dass alles für den Hausbedarf bestimmte Wasser filtrirt sein müsse. Diesem Gesetz Folge gebend verlegte die Southwark and Vauxhall Company ihre Entnahmestelle nach Hampton und lieferte von da ab ein brauchbares, filtrirtes Wasser.

Zwischen der Wasserversorgung des Südens der Stadt und ihrer Cholerasterblichkeit bestehen nun deutliche Beziehungen.

Die Cholera brach zum ersten Male über London im Jahre 1832 herein; dann erschien sie wieder 1849, 1854 und 1866. In

1) The London water supply past, present and future by Ph. Bevan. London 1884.

dem ersten Seuchejahr war die grösste Sterblichkeit mit 110 Choleratodesfällen auf 10 000 Einwohner in Southwark, dem Bezirk an Londonbridge, also dort, wo zu der Zeit das schlechteste Wasser geschöpft wurde. Im Jahre 1849 verloren die südlichen Theile an Cholera durchschnittlich 121 Personen auf 10 000 und zwar die Districte, welche von der Southwark and Vauxhall Company allein versorgt wurden, 135, die von der Lambeth Gesellschaft allein versorgten 93. (Ein nicht unbedeutender Häusercomplex erhielt gleichzeitig von beiden Compagnien sein Wasser, doch berühren wir diese Verhältnisse hier nicht weiter, um einfache und correcte Zahlen geben zu können.)

Die zweite Epidemie erreichte somit im Süden Londons eine höhere Durchschnittssterblichkeit als die höchste Sterblichkeit von 1832.

Es hatte aber auch das Trinkwasser in der Zeit von 1832 bis 1849 sich wesentlich verschlechtert, besonders durch die Einleitung der Cloaken in die Themse.

Bei der dritten Epidemie 1854 zeigt sich nun eine höchst merkwürdige Erscheinung. Es starben nämlich in den Vierteln, welche ihr Wasser von der Southwark and Vauxhall Company bezogen, 154 Personen auf 10 000, während in den Bezirken, die ihr Wasser von der Lambeth Company bekamen, nur 17 auf 10 000 starben. Die letztere Gesellschaft lieferte damals schon das reine Wasser von Thames Ditton, während die erstere noch das schlechte Wasser von Battersea verabfolgte. Wie verunreinigt dieses Wasser war, insonderlich wie viel Fäcalreste es enthielt, zeigt klar die Zeichnung eines mikroskopischen Präparates, welches aus dem Bodensatz desselben nach mehrstündigem Stehen angefertigt worden ist. Diese Abbildung Tafel IV ist dem Appendix to the report of the committee for scientific inquires in relation to the Cholera epidemic of 1854 entnommen.

Farr[1]) drückt sich in folgender Weise über die Beziehungen zwischen dieser Epidemie und der Wasserversorgung aus:

„Alle die in Frage kommenden möglichen Ursachen: die Möglichkeit, sich der Infection auszusetzen, schlechte Canalisation, Ueberfüllung, Armuth, ungenügende ärztliche Hülfe und unreines Wasser sind, soweit Lambeth in Betracht kommt, im Jahre 1849 und 1854 dieselben geblieben, mit Ausnahme des Wassers, welches in dem ersten der beiden Jahre sehr unrein, in dem letzten aber viel reiner war.

---

[1]) Report on the Cholera Epidemic of 1866 in England.

Alle die erwähnten Ursachen mit Ausnahme des Wassers waren im Jahre 1854 die gleichen in den Southwark-Vauxhall und den Lambeth-Bezirken, aber während das Wasser in den von Southwark-Vauxhall versorgten Vierteln schlechter wurde, nahm die Mortalität zu, wohingegen in dem Bereiche der Lambeth-Gesellschaft das Gegentheil stattfand."

Als im Jahre 1866 die Cholera abermals über die Hauptstadt Englands hereinbrach, starben, soweit die Bezirke der besprochenen Wasserversorgungsgesellschaften in Betracht kamen, welche jetzt beide gutes, filtrirtes Wasser lieferten, nur 6 von 10000 Einwohnern. Auch die nördlich von der Themse liegenden Theile Londons blieben auffallend verschont, nur einer derselben, welcher sein Wasser aus dem Leafluss entnahm, litt bedeutend. Hier liess sich wiederum eine directe Verunreinigung des Trinkwassers nachweisen.

Ein eklatantes Beispiel der Typhusverbreitung durch Wasser bietet die Typhusepidemie im Waisenhause zu Halle a. d. S. im Jahre 1871 [1]). Am rechten Saale-Ufer, im Südtheile der Stadt, liegt der grosse Gebäudecomplex der sogenannten Francke'schen Stiftungen. Die Anstalt war im Jahre 1871 bewohnt von 703 Personen; es verkehrten dort aber täglich gegen 3000 Schüler aus allen Theilen der Stadt. Die Anstalt hat zwei eigene Wasserleitungen, den Unterstollen und den Oberstollen, ausserdem war für eines der Häuser die städtische Wasserleitung allein, für zwei andere diese und die Oberstollenleitung in Gebrauch gezogen. Seit dem Jahre 1854 war in den Anstalten kein Typhus vorgekommen. Plötzlich am 22. Juli 1871 traten Typhusfälle auf und bis zum 19. August waren von 703 Bewohnern der Anstalt 282 am Typhus erkrankt; von den 3000 Besuchern aber erkrankten nur 77. In Halle selbst war die Typhussterblichkeit während des ganzen Jahres eine geringe, 1,1 Todesfall auf den Monat, den Durchschnittszahlen früherer Jahre entsprechend. In den Häusern der Stiftung, in welchen das Wasser des Oberstollens getrunken war, erkrankten insgesammt von 669 Personen 282 und es starben 17. Nur zwei Wohnungen mit zusammen 5 Einwohnern hatten trotz Wassergebrauchs aus dem Oberstollen keine Erkrankungsfälle. Die städtische Leitung versorgte ein Haus mit 24 Einwohnern, die Unterstollenleitung eines mit 15 Personen. Niemand von diesen erkrankte. Dahingegen wurden in vier ausserhalb des Terrains

---

[1]) Dr. Zuckschwerdt, Publicationen des Vereins f. öffentl. Gesundheitspflege in Halle. Nr. IV.

liegenden Häusern, in welchen das Oberstollenwasser ebenfalls benutzt wurde, noch 7 Personen vom Typhus befallen. Die Krankheit erstreckte sich also nur so weit, als das Wasser des Oberstollens in Gebrauch gezogen war. Sie hörte da auf, wo dasselbe nicht mehr getrunken wurde. Der Verdacht wurde bald auf das Trinkwasser gelenkt. Schon im Juni war das Wasser des Oberstollens trübe, man konnte mit „blossem Auge Pilzfäden etc. darin entdecken, das Mikroskop zeigte eine grosse Menge von Vibrionen, Bakterien, Spirillen, Fäulnisspilzen u. s. w.“ Am 11. August wurden die Brunnen geschlossen. Die Incubationsdauer für den Typhus beträgt ungefähr eine Woche. Mit dem 18. August war die Epidemie wie abgeschnitten, es kam nur noch im September ein auf directe Infection zurückzuführender Fall vor. Die typhösen Erkrankungen dauerten also so lange, als das Wasser des Oberstollens getrunken wurde; sie hörten auf, nachdem dasselbe abgestellt war. Die Untersuchung der Oberstollenleitung ergab an der Stelle, wo sie unter dem sogenannten Fluthgraben durchgeführt war, erhebliche Undichtigkeiten im Mauerwerk. Das Schmutzwasser sickerte an vielen Stellen ein und vermischte sich mit dem in der Sohle des Canals fliessenden Leitungswasser. Der erwähnte Fluthgraben nimmt die Abwässer einer Fabrik auf; ausserdem aber gelangen in ihn die Schmutzwässer der ganzen Lindenstrasse, der Strasse eines Stadttheils, in welchem Typhus endemisch war. Im Monat Juni fielen starke Regen, welche eine Menge Schmutz in den Fluthgraben schwemmten und denselben anfüllten. Es ist also wahrscheinlich, dass Typhuskeime in den Fluthgraben und von dort in die Oberstollenleitung gelangt sind.

Noch in anderer Weise ist die Franke'sche Stiftung merkwürdig. Zu sechs verschiedenen Malen suchte die Cholera die Stadt Halle heim und tödtete im Ganzen 4020 Menschen. In der Anstalt kam in allen diesen Epidemien nur ein Todesfall vor und dieser betraf eine Waschfrau, welche Wäsche aus der Stadt besorgte. Damals war das Waisenhaus nur auf seine eigene Wasserleitung beschränkt, der Anschluss an die städtische Wasserversorgung hatte noch nicht stattgefunden. In dem ersteren Falle ist hiernach die eigene Leitung die Vermittlerin der Infection gewesen, während sie in den anderen Fällen die Anstalt vor Invasionen der Cholera geschützt hat.

Dass ein inficirtes Wasser nicht alle Personen krank macht, welche davon trinken, ist eine bekannte Thatsache. Macnamara[1])

---

[1]) A history of Asiatic Cholera. 1876, London.

erzählt, dass 18 Personen von einem Wasser tranken, welchem durch unglücklichen Zufall Cholerakoth beigemischt war; nur fünf derselben erkrankten: am folgenden Tage wurde eine, am nächsten Tage wurden zwei und nach drei Tagen noch zwei Personen ergriffen; die übrigen blieben gesund.

Zur Zeit, als die erwähnten Beobachtungen gemacht wurden, kannte man die specifischen Erreger des Typhus und der Cholera, wie überhaupt der Infectionskrankheiten noch nicht. Man konnte sich von dem „*ens morbi*“, dem „*genius Epidemicus*“ keine Vorstellung machen; man stand einem unbekannten „Etwas“ gegenüber.

Da entdeckte Pollender (im Jahre 1849, publicirt 1855), dass im Milzbrandblut Stäbchen vorkommen, welche im Blut gesunder Thiere nicht vorhanden sind. Andere Forscher beschäftigten sich ebenfalls mit dieser Frage und es stellte sich heraus, dass diese Stäbchen nicht die Begleiter, sondern die Erreger des Milzbrandes sind. Nachdem man einmal auf die Mikroorganismen aufmerksam gemacht worden, wurde unablässig weiter geforscht. Aber erst nachdem man die vervollkommneten Färbe-Methoden (Weigert-Koch) in Gebrauch gezogen und besonders, seitdem Rob. Koch den festen durchsichtigen Nährboden und die Reincultur eingeführt hatte, sind uns bedeutsame Aufklärungen über das Wesen der Infectionskrankheiten geworden. Mit Sicherheit kennt man bis jetzt, soweit die Krankheiten des Menschen in Frage kommen, die Keime des Milzbrandes (Pollender), des Rückfalltyphus (Obermeyer), der Tuberculose (Koch), des Lupus (Koch), der Lepra (Hansen), des Rotzes (Löffler und Schütz), des Abdominaltyphus (Eberth-Gaffky), der Eiterung (Becker, Rosenbach, Krause), der Cholera (Koch), des Wundstarrkrampfes (Nicolaier-Rosenbach) und mehrere andere. Voraussichtlich wird in nicht allzu ferner Zeit der Nachweis geführt werden, dass Organismen, welche aber nicht immer Bacillen oder Kokken oder überhaupt pflanzlicher Natur zu sein brauchen, auch die übrigen Seuchen erzeugen.

Kaum sind ein paar Jahre verflossen, seitdem man die Infectionskeime kennt, seit Koch gelehrt und erwiesen hat, dass zur sicheren Diagnose der Mikroorganismen das Mikroskop allein nicht ausreicht, sondern die Cultur nothwendig ist, und schon ist es gelungen, Krankheitserreger im Wasser zu finden. So entdeckte Gaffky, einen für Mäuse tödtlichen Organismus in dem Wasser der Panke zu Berlin.

Wichtiger ist der Nachweis des Kommabacillus der Cholera durch Koch [1]) in dem Wasser eines Weihers. In einer Vorstadt Kalkuttas kamen viele Erkrankungen an Cholera mit 18 Todesfällen vor. Dieselben beschränkten sich alle auf die Hütten, welche an einem Weiher lagen, während in einiger Entfernung davon und im ganzen zugehörigen Polizeidistrict die Cholera nicht herrschte. Das Wasser des Weihers diente zum Baden, Waschen und Trinken, auch hatte man die mit Koth verunreinigten Kleider der ersten Cholerakranken in jenem Tank gereinigt. Es wurden eine Anzahl Wasserproben zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Stellen des Weihers entnommen, mit Hülfe der Nährgelatinecultur untersucht und eine reichliche Anzahl von Cholerabacillen in mehreren der ersten Wasserproben gefunden. Unter den zu Ende der Epidemie geschöpften Proben enthielt nur noch eine die Cholerabacillen in geringer Zahl.

Ein zweites Mal sind die Erreger der Cholera im Seewasser gefunden. Nicati und Rietsch [2]) untersuchten das Wasser des alten Hafens von Marseille zur Zeit der Cholera; in vier Fällen gelang es ihnen, durch das Plattenculturverfahren die Kommabacillen nachzuweisen. Die genannten Beobachter erwähnen, dass bei mehreren Versuchen das Urtheil *in suspenso* bleiben musste, weil rasch verflüssigende Colonien die Gelatine zerstörten.

Den Erreger des Typhus im Trinkwasser zu entdecken, gelang ebenfalls zu verschiedenen Malen. Zum ersten Male wurden Typhusbacillen von Dr. Moers [3]) in einem durch Jauche stark verunreinigten Brunnenwasser eines Gehöftes in der Nähe von Mülheim a. Rh. aufgefunden. Vom Herbst 1884 bis Ende Mai 1885 erkrankten auf diesem Hofe 15 Personen an Typhus. Ende Mai bezw. Anfang Juni liessen sich in einer von vier Wasserproben, welche 4350, 4600, 4700 und 5300 Keime im Cubikcentimeter enthielten, Bacillen nachweisen, welche nicht von den Erregern des Unterleibstyphus zu unterscheiden waren.

Die Angaben Moers wurden von Hüppe [4]) einer Kritik unterzogen, welche für Moers ungünstig ausfiel. Letzterer hatte angegeben, er habe auf einer Platte „zwei Colonien von bräunlich gelbem, leicht körnigem

[1]) Bericht über die Thätigkeit der zur Erforschung der Cholera im Jahre 1883 entsandten Commission. Berlin 1887, S. 182.

[2]) Revue d'hygiène. 20. Mai 1885.

[3]) Dr. Moers, Die Brunnen der Stadt Mülheim a. Rh. vom bakteriologischen Standpunkte aus betrachtet. Ergänzungshefte zum Centralblatt für allgem. Gesundheitspflege. II. Bd., 2. Heft, 1886, pag. 144.

[4]) Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Die hygienische Beurtheilung des Trinkwassers vom biologischen Standpunkte, 1887.

Aussehen" gefunden. In Stichculturen „entwickelte sich in der Gelatine auf der Oberfläche eine gelblich braune, etwas erhabene Colonie, die sich langsam über der Oberfläche ausbreitete, während sich der Stich absolut nicht ausdehnte". Diese Beschreibung gab Hüppe Veranlassung zu Zweifeln, trotz des charakteristischen Wachsthums auf der Kartoffel. Hüppe war hierbei im Recht, denn die Angaben Moers sind ungenau. Auch dem Einen von uns kam die Sache zweifelhaft vor. Wir haben daher Herrn Dr. Moers um seine Culturen gebeten und dieselben bereitwilligst zugeschickt erhalten, wofür wir hier gern unsern Dank aussprechen. Die Untersuchungen in dem hygienischen Institut zu Jena, an welchen sich ausser uns auch die Herren Dr. Schmidt und Dr. Sehrwald betheiligt haben, ergaben, dass die Moers'schen Bacillen in nichts von Typhusbacillen verschieden waren. Die Beschreibung, welche der Autor gegeben hatte, war nicht ganz correct, an der Thatsache selbst können wir jedoch nach unseren Versuchen nicht mehr zweifeln. Moers hat als der Erste Bacillen im Wasser gefunden, welche sich von Typhusbacillen nicht unterscheiden lassen.

Hierbei möchten wir die Hoffnung aussprechen, dass noch mehr charakteristische Eigenschaften an den Typhusbacillen gefunden würden. Das Wachsthum auf der Kartoffel ist zwar eigenartig, aber es ist doch denkbar, dass es auch anderen typhusähnlichen Bacillen zukommt. Je mehr besondere Eigenthümlichkeiten eines Mikroorganismus bekannt sind, um so sicherer wird seine Diagnose. Während wir die Cholerabacillen durch die Cultur und das Mikroskop mit absoluter Sicherheit erkennen können, weil mehrere hervorstechende Merkmale vorhanden sind, ist die Diagnose des Typhus nicht so sicher, da sie sich in der Hauptsache nur auf eine, wenn auch prägnante Eigenschaft stützt.

Der zweite Forscher, welcher die erwähnten Bacillen im Wasser nachwies, war Dr. Michael[1]) in Dresden. In Grossburgk i. S. glaubte man mehrere im December 1885 aufgetretene Typhusfälle auf den Genuss des Wassers eines bestimmten Brunnens beziehen zu sollen. Die chemische Untersuchung des klaren, geruch- und geschmacklosen Wassers ergab folgende Resultate. In 100000 Theilen waren enthalten:

Feste Bestandtheile	30,0
Die organischen Stoffe verbrauchten Kaliumpermanganat	1,7
Chlor	2,1
Salpetersäure	8,3
Salpetrige Säure	0
Ammoniak	0.

In der Umgebung Dresdens ist überall der Salpetersäuregehalt des Wassers ein hoher, ohne dass sich irgend welche Nachtheile

---

[1]) Dr. Michael, Typhusbacillen im Trinkwasser. Fortschritte der Medicin. Bd. IV, Nr. 11, pag. 353. 1886.

nach dem Genuss des Wassers bemerkbar gemacht hätten. Auf den mit dem Wasser dieses Brunnens und Nährgelatine beschickten Platten liessen sich etwa 12 Typhus-Colonien nachweisen. Eine uns von Prof. Johne-Dresden im Mai 1887 zur Verfügung gestellte Cultur erwies sich leider als abgestorben. Jedoch sind die Angaben Michaels, welcher unter Johnes Leitung arbeitete, vollständig eindeutig.

Zum dritten Male wurden die Typhusbacillen im Trinkwasser gefunden von Dreyfus-Brisac und Widal [1]). In einer Familie von sieben Personen erkrankten fünf innerhalb von zwölf Tagen an Typhus. Als Quelle der Infection wurde der Genuss von Wasser aus einem laufenden, unreines Wasser führenden Brunnen in Ménilmontant beschuldigt, woselbst seit einigen Monaten Typhus herrschte. Bei der bakteriologischen Untersuchung kamen auf den mit Wasser und Nährgelatine versehenen Glasplatten vereinzelte Colonien zur Entwickelung, deren Identität mit Typhusbacillen durch das morphologische Verhalten und durch das charakteristische Wachsthum auf verschiedenen Nährböden festgestellt werden konnte.

Ein fernerer Fund ist von Chantemesse und Vidal [2]) in Pierrefonds gemacht worden. Die Hauptzahl der Erkrankungen fiel in den Monat August und September des Jahres 1886; am 13. October wurden die Bacillen des Typhus in einem Brunnenwasser gefunden. Brouardel nimmt an, es habe hier von den Abortgruben aus ein Fortschwemmen der Typhusbacillen durch 20 m Sandboden hindurch stattgefunden. Hüppe hingegen hält es für wahrscheinlicher, dass die Typhuskeime während der schon bestehenden Epidemie mit dem Tagewasser in den Brunnen geschwemmt seien, welcher Ansicht wir beistimmen.

Kurze Zeit darauf gelang es Brouardel und Chantemesse [3]) den Erreger des Typhus abermals, und zwar in dem Reservoir eines Hauses zu Clermont-Ferrand aufzufinden, wo während der Monate September bis December 1886 der Typhus herrschte.

Sodann sind von Beumer [4]) in einem Brunnen in der Nähe von Greifswald Typhusbacillen gefunden.

---

[1]) Dreyfus-Brisac et F. Widal. Epidémie de famille de fièvre typhoïde. Considérations cliniques et recherches bactériologiques. Gaz. hebdom. 1886, Nr. 45.

[2]) Enquête sur une Épidémie de fièvre typhoide qu'à régné à Pierrefonds 1886. Revue d'hygiène, Tom. 9, p. 116, und Archiv. de physiologie et pathol. 1887, p. 217.

[3]) Enquête sur les causes de l'épidémie de fièvre typhoide à Clermont-Ferrand. Rev. d'hygiène. Tom. 9, p. 368.

[4]) Zur Aetiologie des Abdominaltyphus. Deutsche medic. Wochenschrift 1887, Nr. 28.

Diese Beispiele, welchen sich noch mehrere andere hinzufügen lassen, mögen genügen, um zu zeigen, dass in Trinkwässern Organismen nachgewiesen worden sind, welche in nichts von den Typhusbacillen zu unterscheiden waren, die also zur Zeit wirklich als Typhusbacillen angesprochen werden müssen.

Nachdem die Epidemiologie mit zwingender Nothwendigkeit auf das Wasser als einen der Infectionsvermittler hinweist und nachdem das Mikroskop sowie die bakteriologische Untersuchungsmethode die Erreger von Krankheiten im Wasser nachgewiesen haben, darf man sich der Einsicht nicht mehr verschliessen, dass das Wasser Krankheiten vermitteln kann.

VII.

Die Bakterien in ihrem Verhältniss zum Wasser.

Durchmustert man die Reihe der Organismen, welche im Wasser vorkommen und die menschliche Gesundheit zu schädigen vermögen und forscht man nach, welche Arten der Pflanzen oder Thiere das Wasser am meisten verunreinigen, bezw. welche sich am zahlreichsten im unreinen Wasser finden und durch ihre Anwesenheit die Unsauberkeit des Wassers andeuten, so stehen in erster Linie die Bakterien. Wenn also

1. unter den Bakterien Arten vorkommen, welche dem Menschen in sehr hohem Grade gefährlich sind, und
2. aus der grösseren oder geringeren Menge, in welcher auch an und für sich unschädliche Mikroorganismen im Wasser auftreten oder aus der Art derselben sich ein gewisser Anhalt für die Beurtheilung der Brauchbarkeit des Wassers gewinnen lässt,

so ist es nothwendig, dieser Kategorie von Organismen ganz besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

Eine Zeit lang glaubte man, in jedem Schluck Wasser seien Tausende kleiner Lebewesen und hielt dieselben für völlig unschädlich; dann änderte sich die Ansicht und man meinte, ein gutes Trinkwasser enthalte überhaupt keine Spaltpilze, ein Wasser aber, in welchem Spaltpilze sich vorfinden, sei zum Genuss unbrauchbar. Erst seit Anwendung der Färbetechnik, seit Benutzung des

Mikroskopes mit Beleuchtungsapparat und homogener Immersion und vor Allem seit der Anwendung des von Koch angegebenen festen, durchsichtigen Nährbodens, welcher gestattet, die Keime getrennt zum Wachsen zu bringen und die entstandenen Colonien zu beobachten, vermag man die Zahl und Art der Mikroorganismen des Wassers sicherer zu beurtheilen.

Die beiden Verfahren der mikroskopischen Untersuchung und Cultur dürfen nicht von einander getrennt werden, sie ergänzen sich gegenseitig. Die Cultur muss das Mikroskop unterstützen; denn in vielen Fällen sind die Unterschiede, welche die Einzelwesen zeigen, so gering, dass sich mit dem Mikroskop allein die Frage nach der Art des Spaltpilzes nicht entscheiden lässt. Ferner dürfte es unmöglich sein, bei auch nur mässigem Reichthum eines Wassers an Spaltpilzen alle in einem Cubikcentimeter enthaltenen Keime zu zählen. Das Culturverfahren hilft uns über diese Schwierigkeiten hinweg. Wir erhalten durch dasselbe nicht Einzelwesen, sondern Colonien, d. h. dicht zusammengedrängte Anhäufungen von Bakterien, welche, aus einem Keime hervorgegangen, die charakteristischen Eigenschaften des Wachsthums der Art deutlich zu Tage treten lassen; dadurch ferner, dass die im Wasser enthaltenen Keime einzeln in dem Nährsubstrate vertheilt werden und, durch die Gelatine an den Ort festgebannt, zu Colonien auswachsen, können wir durch Zählen der letzteren leicht ein Urtheil über den ursprünglichen Keimreichthum gewinnen.

Für sich allein aber reicht die Züchtung nicht aus. Auch das Wachsthum der einzelnen Arten zeigt häufig grosse Aehnlichkeiten. In solchen Fällen lässt uns das Mikroskop vielfach die Unterschiede in der Form, Bewegung u. s. w. der Einzelwesen und damit die Art der Spaltpilze erkennen. Noch einen anderen Vortheil, nämlich eine Art Controle über die Cultur, gewährt uns dieses Instrument. Bis jetzt kennt man noch keinen Nährboden, auf dem alle Spaltpilze gedeihen; bei der Cultur wird also eine Anzahl Mikroorganismen nicht zum Wachsen kommen. Es bedarf daher der Revision durch das Mikroskop, ob die in den Colonien enthaltenen Keime denen gleich sind, welche das gefärbte Präparat uns zeigt.

Die eine Methode ohne die andere sollte daher nicht in Anwendung gezogen werden; müsste man einer entrathen, so liesse sich für die Wasseruntersuchungen leichter das Mikroskop als die Cultur entbehren.

VIII.

Die Menge der in verschiedenen Wässern gefundenen Bakterien.

Um die Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchung des Wassers, abgesehen von den pathogenen Mikroorganismen, bei der Beurtheilung seiner Beschaffenheit verwerthen zu können, ist es nothwendig, vorher zu wissen, wie viel entwickelungsfähige Mikroorganismen gewöhnlich oder häufig in den natürlichen Wässern vorkommen, ohne dass eine aussergewöhnliche Verunreinigung derselben anzunehmen ist.

Bevor aber festgestellt wird, wie viel Bakterien im Wasser vorkommen, mögen zunächst einige Zahlen Aufschluss geben über den Gehalt des Schnees an Mikroorganismen.

Janowski[1]) untersuchte Schnee, welcher bereits einige Zeit am Boden gelegen hatte. Um die Bakterien zu vermeiden, welche nachträglich aus der Luft auf den Schnee gefallen sein konnten, nahm er die obersten Lagen des Schnees fort, füllte dann von den tieferen, also vor zufälligen Verunreinigungen geschützten Lagen in ein Probirgläschen und erwärmte.

Aus 1 ccm des frisch bereiteten Schmelzwassers wuchsen von einem Schnee

Probe	1 Tag alt mittlere Lufttemperatur — 6° C.	2 Tage alt mittlere Lufttemperatur — 6,5° C.	3 Tage alt mittlere Lufttemperatur — 16° C.	4 Tage alt mittlere Lufttemperatur — 11,6° C.
I.	2	18	228	145
II.	4	20	—	212

Bakterien zu Colonien aus.

[1]) Ueber den Bakteriengehalt des Schnees. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. II. Bd., Nr. 18.

Sogar in einer Höhe von 1800 bis 2000 m ist der Schnee, wenn er einige Zeit gelegen hat, nicht bakterienfrei.

Schmelck[1]) fand in dem Schmelzwasser aus dem Schnee des Jostedalgletschers in Norwegen, welcher eine Fläche von 1600 qkm einnimmt, in zwei Proben je zwei Bakterien und zwei Schimmelpilze pro Cubikcentimeter Wasser.

Ein Gletscherbach, 1600 m über dem Meere und 50 m unterhalb des Gletscherthores, enthielt in zwei Proben vier und sechs Mikroorganismen pro Cubikcentimeter. Die Temperatur des Bachwassers betrug 2° C.

Um in Erfahrung zu bringen, wie viel Keime im frisch gefallenen Schnee enthalten sind, stellte Janowski in der Umgebung von Kiew Untersuchungen an. Ein Cubikcentimeter Schmelzwasser lieferte

in Probe	am 2. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 7,2° C. und einem Niederschlag von 0,1 mm	20. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 11,1° C. und einem Niederschlag von 1,1 mm	28. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 12,2° C. und einem Niederschlag von 0,9 mm	19. Febr. 1888 bei mittlerer Lufttemp. von — 3,4° C. bei einem Niederschlag von 1,7 mm
I.	34	203	140	134
II.	38	384	168	463

Bakterien. Die letzte Untersuchung wurde während eines Schneegestöbers vorgenommen.

Wenn selbst frischgefallener Schnee und Schnee aus Regionen, die mit ewigem Eis bedeckt sind, nicht keimfrei ist, dann darf von vornherein angenommen werden, dass in den Wässern, welche Verunreinigungen zugängig sind, viele Bakterien gefunden werden. Indessen nehmen auch die grössten Mengen von Bakterien immer nur einen verhältnissmässig geringen Raum ein.

Fol und Dunant[2]) rechneten aus, dass erst 1000 Milliarden von Bakterien, deren jede etwa 0,001 mm Durchmesser habe (0,001 mm = 1 μ = 1 Mikron), genügen würden, einen Cubikcenti-

[1]) Eine Gletscherbakterie. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde 1888, S. 545.

[2]) Effet d'un repos prolongé et filtrage par la porcelaine. Revue d'hygiène et police sanitaire 1885, T. III.

meter völlig auszufüllen. Diese hohe Zahl wird aber selbst in den bakterienreichsten Wässern nicht annähernd erreicht.

Am stärksten mit Bakterien angefüllt sind die Waschwässer. Miquel[1]) untersuchte in drei innerhalb der Stadt Paris in der Seine liegenden schwimmenden Waschanstalten (*bateaux-lavoirs*) die Wässer, welche zum Einweichen des Zeuges vor der Behandlung desselben mit Lauge gedient hatten, und fand in sechs Mischproben 25, 37½, 12, 32, 19 und 40 Millionen Bakterien im Cubikcentimeter. Zum Vergleich giebt er die nachstehenden, wegen ihres allgemeinen Interesses wichtigen Zahlen. Obschon Miquel für seine Versuche eine abweichende Methode benutzt hat und die Resultate derselben sich daher mit den durch die Gelatineplattenmethode erzielten nicht vollständig decken dürften, so gewähren sie doch unter sich ein gut vergleichbares Material. Miquel fand als Mittelzahlen aus einer grossen Reihe sehr sorgfältig angestellter Experimente, dass

	pro Cubikcentimeter		
Condensirter Wasserdunst (Montsouris)	1,4	Keime	enthielt
Regenwasser (Montsouris, regnerische Zeit)	4,3	„	„
Wasser der Drainröhren der Rieselfelder von Gennevilliers	12	„	„
Regenwasser (Centrum der Stadt, regnerische Zeit)	19	„	„
Wasser der Vanne zu Montrouge . .	120	„	„
Wasser der Seine zu Choisy (oberhalb Paris)	300	„	„
Wasser der Seine zu Bercy (in der oberen Enceinte von Paris) . . .	1 200	„	„
Wasser der Seine zu St. Denis (nach Aufnahme des Canalwassers von Paris)	200 000	„	„
Canalwasser zu Clichy	6 000 000	„	„
Waschwasser der schwimmenden Waschanstalten	26 000 000	„	„

Den Waschwässern zunächst stehen die Canalwässer, die Spüljauchen. Seite 499 sind einige Angaben gemacht über die Spüljauche des Druckrohrs in Falkenberg, sowie über den Inhalt der Abzugsgräben der Rieselfelder bei Berlin.

---

1) De la richesse en bactéries des eaux d'essangease. Revue d'hygiène. Tom. 8, p. 388.

Blasius[1]) fand in 1 ccm eines Braunschweiger Fabrikabwassers durchschnittlich 2 980 000 Bakterien. Wahl[2]) untersuchte die Abwässer der Stadt Essen; dieselben enthielten von 1 686 000 bis 5 248 000 Mikroorganismen im Cubikcentimeter. Das Londoner Canalwasser zählte nach Bischoff[3]) 7 500 000 entwickelungsfähige Keime im Cubikcentimeter. Miquel[4]) fand nach seiner Methode (s. Seite 632) im Canalwasser von Paris 20 000 Spaltpilze im Cubikcentimeter, wohingegen Proust mittelst der Koch'schen Plattenmethode im Wasser der Seine unterhalb der Auslassmündungen des Sammelcanals 242 000 Mikroben im Cubikcentimeter nachzuweisen vermochte.

Wie viel Mikroorganismen das Flusswasser beherbergen kann, zeigte Koch[5]) für die Spree:

Ort der Entnahme:	Colonien:
Spree oberhalb Köpenick	82 000
oberhalb der Einmündung der Wuhle	210 000 115 000
200 Schritte unterhalb der Wuhle-Mündung	118 000
Stralauer Wasserwerk vor der Filtration	125 000
Spree in der Stadt oberhalb der Einmündung der Panke	940 000
unterhalb der Einmündung der Panke	1 800 000
Spree bei Bellevue,	
erste Untersuchung	1 640 000
zweite „	4 480 000
Spree bei Charlottenburg.	10 180 000
Spree bei Spandau,	
erste Untersuchung	220 000
zweite „	5 000 000

---

1) Monatsheft für öffentliche Gesundheitspflege, Nr. 5 und 6, 1885, Braunschweig. Das Röckner-Rothe'sche Reinigungsverfahren der Abwässer.

2) Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege. Bonn 1886, Heft I. Mittheilungen über bakteriologische Untersuchungen der Essener Abwässer.

3) Engeneering. London 1885.

4) Annuaire de l'observatoire de Montsouris 1880, p. 497.

5) Bericht der Deputation für die Verwaltung der Canalisationswerke. Berlin 1883.

Allem Anschein nach hat sich seit jener Zeit durch Regulirung der Zuflüsse und des Flussbettes, Reinigung etc. der Keimgehalt des Spreewassers vermindert. Zwanzig von uns während der Monate December 1884 bis Mai 1885 angestellte Versuche ergaben, dass gegenüber der Entnahmestelle der städtischen Wasserwerke nur in wenigen Fällen mehr als 6000 Bakterien im Cubikcentimeter enthalten waren. Dr. Frank[1]) hat in einer umfassenden Arbeit Bericht erstattet über 22 chemische und bakteriologische Untersuchungen des Spreewassers, welche er innerhalb eines Jahres an je 15 verschiedenen Stellen von dem Eintritt der Spree in Berlin an, über Spandau hinaus, bis in die nächste Nähe Potsdams ausgeführt hat. Auf Seite 502 sind zwei Untersuchungen vollständig mitgetheilt. An dieser Stelle beschränken wir uns darauf, die Resultate der bakteriologischen Forschung anzuführen nnd zwar nicht in Durchschnittswerthen, sondern in Einzeldaten.

Ausser der Frank'schen Arbeit liegen andere ähnliche, umfassende Untersuchungen über denselben Gegenstand nicht vor. Es dürfte daher für manchen der Leser von Wichtigkeit sein, die Einzelzahlen vergleichen zu können, um sich aus ihnen ein eigenes über die Verunreinigung eines Flusses durch eine Grossstadt und die Selbstreinigung eines Wasserlaufes zu bilden.

Was man bis jetzt, nach der biologischen Seite hin, von Flussverunreinigung und Flussreinigung wusste, beschränkte sich eigentlich auf einige allgemeine Sätze. Hier werden zum ersten Male Zahlen und gleich in grossartigem Maassstabe gebracht, welche bis jetzt als einzige Vergleichswerthe dastehen. Zum besseren Verständniss lassen wir die Angaben über die Entnahmestellen nach der Frank'schen Arbeit, die Notizen über die Entfernungen etc. nach der Kiesling'schen topographischen Karte von Berlin folgen.

Die Entnahmestelle 1. liegt in dem noch nicht vollständig canalisirten Bezirk des Radialsystemes XII. Die Spree empfängt in dieser Gegend also einen Theil der Hausabwässer. Die Entnahmestellen 2, 3, 4, 5 befinden sich innerhalb der eigentlichen Stadt und haben vollständig canalisirte Bezirke neben sich. Die Moltke- und Moabiterbrücke liegen unterhalb Berlins, beide in noch nicht vollständig bebauter, bezw. nicht vollständig canalisirter

---

[1]) Die Veränderungen des Spreewassers innerhalb und unterhalb Berlins in bakteriologischer und chemischer Hinsicht. Zeitschrift für Hygiene, III. Bd. S. 355.

Gegend; unterhalb der Moltkebrücke befindet sich ein sehr besuchter Liege- und Ladeplatz für die zahlreichen Flussfahrzeuge.

Die Entnahmestellen 8 und 9, Hafenplatz und Lichtensteinbrücke, sind in der Mitte und am unteren Ende des Landwehrcanals gelegen. Dieser Canal hat an seiner südlichen Seite zwei noch nicht vollständig canalisirte Radialbezirke und nimmt den schmutzigen Wiesengraben auf. In den Landwehrcanal fliessen nur 17,7 Proc. der Gesammtwassermasse der Spree, dennoch münden in ihn 43 der 85 Nothauslässe, welche das Berliner Canalsystem hat.

Die Ruhlebener Schleuse liegt im unteren Spreelauf, genau $1^1/_4$ Meile vom Mittelpunkte der Stadt entfernt. Auf dieser Strecke mündet der sog. schwarze Graben, welcher die Abwässer von Wilmersdorf und Schöneberg (20 000 Einwohner) in sich aufnimmt, und ein Arm des Berlin-Spandauer Canals, welcher sehr unreines Pankewasser mit sich führt.

Die Entnahmestelle Spandau liegt $^1/_2$ Meile weiter abwärts und unterhalb des Zusammenflusses von Spree und Havel. Pichelsdorf ist wiederum $^1/_2$ Meile von Spandau entfernt und liegt am Anfang eines 1,5 Meilen langen Havelsees, an dessen Grenze zwischen erstem und zweitem Drittel Gatow, zwischen zweitem und letztem Drittel Cladow und an dessen Ausgang Sacrow gelegen ist. Die Länge des Wasserlaufes von der Oberbaum- bis zur Moltkebrücke beträgt $^3/_4$ Meilen, von der Moltkebrücke bis zur Ruhlebener Schleuse 1,3, und von dort bis Sacrow 2,5 deutsche Meilen.

Die Breite des Havelsees schwankt zwischen 0,06 bis 0,25 Meilen, wenn man die 0,4 Meilen breite Ausbuchtung des Wannsees ausser Acht lässt. Die Menge des Wassers der Havel ist ungefähr der Hälfte des Wassers der Spree gleich; letztere führt im zehnjährigen Durchschnitt gegen 110 cbm pro Secunde. Ueber Strömungen, Tiefenverhältnisse des Seewassers, die Grösse des Wasserabflusses bei Sacrow etc. sind uns ausreichende Daten leider nicht zugänglich gewesen, obgleich es für die Beurtheilung der in Frage kommenden Verhältnisse von Wichtigkeit gewesen wäre, die Angaben nach dieser Richtung hin zu ergänzen.

Nr.	Entnahmestelle	Zahl der aus 1 ccm Wasser entwickelten Keime am:										
		7./4. 86	21./4. 86	5./5. 86	18./5. 86	2./6. 86	16./6. 86	30./6. 86	14./7. 86	27./7. 86	11./8. 86	25./8. 86
1.	Oberbaumbrücke	5 100	4 000	4 320	2 200	26 400	2 800	10 500	8 400	1 900	4 500	4 200
2.	Janowitzbrücke	6 200	7 200	3 000	11 800	24 900	6 300	8 200	18 800	13 200	19 000	9 300
3.	Friedrichsbrücke	11 700	7 500	5 800	5 800	7 000	5 700	8 800	11 500	130 000	27 000	15 400
4.	Ebertsbrücke	10 500	10 920	4 100	8 200	34 000	10 900	25 600	12 100	30 000	45 000	14 400
5.	Marschallbrücke	10 900	19 200	5 300	7 300	80 000	11 300	37 700	49 000	30 000	51 000	17 100
6.	Moltkebrücke	14 200	10 200	7 200	13 300	108 000	9 100	97 200	130 000	64 800	63 000	7 300
7.	Moabiter Brücke	24 700	9 500	5 400	11 200	63 000	16 500	36 400	98 000	72 000	90 000	52 300
8.	Hafenplatz	39 500	31 000	50 000	42 100	351 000	216 000	200 000	150 000	494 000	350 000	200 000
9.	Lichtensteinbrücke	46 100	92 700	32 100	63 700	1 392 000	165 000	38 700	121 000	320 000	90 000	42 500
10.	Ruhlebener Schleuse	—	45 500	97 400	255 000	1 250 000	136 800	140 000	610 000	182 000	200 000	90 000
11.	Spandau	—	—	38 200	370 000	50 000	123 500	230 000	848 400	130 000	190 000	70 000
12.	Pichelsdorf	—	52 500	40 500	250 000	893 800	192 000	7 200	470 000	65 000	110 000	23 500
13.	Gatow	243 000	64 000	54 900	104 000	117 600	486 000	290 000	52 800	400 000	144 000	200 000
14.	Cladow	24 600	30 200	2 900	62 800	verflüssigt	270 000	290 000	1 044 000	330 000	180 000	473 000
15.	Sacrow	3 200	2 400	1 700	21 200	13 400	3 100	4 000	8 300	4 000	—	2 000

Nr.	Entnahmestelle	Zahl der aus 1 ccm Wasser entwickelten Keime am:										
		8./9. 86	22./9. 86	6./10 86	20./10. 86	3./11. 86	17./11. 86	1./12. 86	15./12. 86	5./1. 87	2./2. 87	2./3. 87
1.	Oberbaumbrücke	7 000	6 700	1 900	2 600	10 300	8 100	5 900	4 800	2 000	8 300	65 000
2.	Janowitzbrücke	21 800	15 000	5 300	6 700	11 100	7 800	4 600	13 600	9 800	7 500	63 000
3.	Friedrichsbrücke	65 000	40 000	75 000	25 900	22 800	15 300	21 000	12 000	9 200	3 900	61 600
4.	Ebertsbrücke	144 000	154 000	50 000	22 800	132 500	8 400	10 100	19 000	14 300	3 200	61 600
5.	Marschallbrücke	136 800	108 000	16 600	15 000	36 500	6 100	4 800	15 800	6 500	3 500	27 300
6.	Moltkebrücke	385 000	143 000	53 200	18 600	240 000	5 800	5 500	32 600	8 600	4 500	104 000
7.	Moabiter Brücke	96 000	154 000	78 500	45 000	51 000	41 400	6 200	42 700	12 800	6 800	105 000
8.	Hafenplatz	200 000	260 000	165 000	300 000	216 000	198 000	27 000	43 100	63 000	23 300	143 000
9.	Lichtensteinbrücke	540 000	356 400	162 000	224 600	—	35 100	19 600	41 100	38 800	24 400	100 800
10.	Ruhlebener Schleuse	200 000	550 800	132 000	457 600	252 000	252 000	37 000	48 500	32 600	19 900	126 000
11.	Spandau	400 000	2 520 000	767 000	verflüssigt	48 800	167 200	39 300	50 200	33 700	21 800	170 100
12.	Pichelsdorf	120 000	435 000	204 000	300 000	525 000	90 200	6 300	18 000	30 700	19 600	119 700
13.	Gatow	200 000	246 400	24 000	9 000	13 800	9 000	29 000	15 500	12 200	18 200	176 000
14.	Cladow	650 000	112 000	9 500	8 400	24 700	6 300	23 900	8 900	10 600	219 Eiswasser geschöpft	96 000
15.	Sacrow	24 700	6 800	12 400	11 100	20 300	3 900	4 500	8 000	6 600	2 200	29 600

Rosenberg[1]) verdanken wir eine Zusammenstellung des Bakteriengehaltes des Maines. Er untersuchte sowohl oberhalb Würzburgs, wo also eine Verunreinigung durch die Stadt noch nicht hatte eintreten können, als auch 50 m unterhalb der Einmündung der Canäle.

Zahl der aus 1 ccm Wasser entwickelten Colonien:

Februar		März	
oberhalb der Stadt,	unterhalb	oberhalb der Stadt,	unterhalb
520	15 500	680	15 000
355	2 950	740	17 000
680	16 000	830	13 500
780	6 600	2 050	9 500
640	6 400	610	7 100
720	18 000	910	23 000
565	17 200	640	35 000
1 020	14 000	950	11 500
680	22 000	800	18 500
		525	17 000
		385	16 200
		750	15 000
		830	19 000

In dem Wasser oberhalb der Stadt waren die Kokken vorwiegend, die verflüssigenden und nicht verflüssigenden Bacillen spärlich und in geringer Artenzahl vorhanden. Nach dem Einfluss der Canäle war die Zahl der verflüssigenden Arten und der nicht verflüssigenden Bacillen gegenüber den Kokken um ein Bedeutendes gestiegen und ausserdem waren Schimmelpilze sowie Hefen in beträchtlicher Menge hinzugekommen.

Ueber den Bakterienreichthum des Rheines bei Mühlheim berichtet Moers[2]); er fand:

am	12./4.	1885	17 300	entwickelungsfähige Keime im Cubikcent.
„	3./6.	„	21 000	„ „ „ „
„	12./7.	„	21 000	„ „ „ „
„	28./8.	„	23 000	„ „ „ „
„	15./10.	„	20 500	„ „ „ „
„	1./11.	„	21 300	„ „ „ „

[1]) Rosenberg, Ueber die Bakterien des Mainwassers. Archiv für Hygiene 1886, S. 448.

[2]) Die Brunnen der Stadt Mühlheim a. Rh. vom bakteriologischen Standpunkte aus betrachtet. Ergänzungsheft z. Centralblatt für allgem. Gesundheitspflege, Bd. 2, Heft 2.

Bezüglich der Seine und des Wassers der Vanne sind folgende Angaben von Interesse[1]) (Datum ist nicht angegeben):

Entnahmestelle	Entwickelte Keime pro Cubikcentimeter
Wasser der Vanne direct entnommen . . .	11 000
" " " aus dem Reservoir . . .	10 000
Canal de l'Ourq, Verbindungscanal zwischen Seine und Marne	8 000
Seine bei St. Ouen	20 000
Seine bei Clichy oberhalb des Sammelcanals	116 000
" " " unterhalb des Sammelcanals	242 000
Seine bei St. Denis oberhalb der Schöpfstelle	40 000
" " " " unterhalb des Departementscanals	48 000

Miquel[2]) bestimmte die Keimzahl der Seine mit durchschnittlich ungefähr 3000, das Wasser der Vanne im zehnjährigen Durchschnitt mit 120, das Drainwasser der Rieselfelder bei Asnières mit 71 Bakterien im Cubikcentimeter. Dupré[3]) fand nur 500 Mikroorganismen im Cubikcentimeter Seinewasser.

Die Newa führte nach Poehl innerhalb der Stadt Petersburg am 25. September 1883 1500 und 1040, am 1. October 312 beziehungsweise 332, am 24. October 1524 und 1092, am 20. November 6500, am 26. November 3146 Keime; die kleine Newa führte am 25. September 4836, am 1. October 5772; der Fluss Wolkowo, welcher ebenso wie die Canäle durch Stadtabflusswässer verunreinigt wird, enthielt am 1. October 483 560, der Canal Fontanka am selben Tage 10 504 und 21 632 Bakterien im Cubikcentimeter.

Theobald Smith[4]) berichtet über das unfiltrirte Potomacwasser in Washington:

1) Proust, Appréciation de la valeur des eaux potables. Revue d'hygiène 1884.

2) Instruction relatives à l'analyse mikrographique des eaux. Rev. d'hygiène 1887, p. 725.

3) Annales d'hygiène publique, Septembre 1885. De la pollution des rivières par les eaux vannes.

4) Quantitative Variations in the Germ life of Potomac water during the Year 1886. Medical News April 9. 1887, p. 404.

Monat	Zahl der Beobachtungen	Entwickelungsfähige Keime im Cubikcentimeter	Monat	Zahl der Beobachtungen	Entwickelungsfähige Keime im Cubikcentimeter
1886			August	1	254
Januar	2	3774	September . . .	2	178
Februar	5	2536	October	3	75
März	4	1210	November . . .	1	116
April	4	1521	December . . .	2	967
Mai	3	1064	1887		
Juni	2	348	Januar	3	882
Juli	2	255			

Die Rhone (Fol und Dunant) barg an der oberen Entnahmestelle des Genfer Wasserwerkes vom April bis Ende Mai in fünf Proben je 24, 43, 39, 25, 75 Bakterien, die Arve führte zwischen 63 und 125 Mikroorganismen im Cubikcentimeter Wasser.

Im Wienfluss, Donaucanal bei Nussdorf, fand Kowalsky über 2000 Mikrophyten im Cubikcentimeter Wasser.

Em. Roth stellte die Menge der Mikroorganismen im Leitznitzbach am 25. August mit 24 000 pro Cubikcentimeter fest, während das Wasser der fünf aus der Leitznitz gespeisten Leitungsbrunnen, wohin es durch hölzerne Röhren mit eingeschobenen Schlammkästen geführt wird, zu ungefähr derselben Zeit 1000 bis 6000 Bakterien im Cubikcentimeter enthielt.

Bischoff constatirte im Spätherbst 1885 in der Themse zwei Stunden nach Hochwasser an London bridge 45 000 entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter. Das Wasser des River Lea aber führte an der Lea bridge 4 200 000 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter.

Der Main enthielt inmitten der Stadt Frankfurt im Monat Mai nach einer Mittheilung von Libbertz 1800 bis 2500 Spaltpilze im Cubikcentimeter.

Ueber das Wasser der Saale, der Oder und der Limmat siehe die Tabellen Seite 509, 467 und 503.

Weil es von Nutzen sein kann, als Vergleichsobject eine grössere Reihe von Zahlen zur Verfügung zu haben, so entnehmen

wir die folgende Tabelle „dem Bericht über die Untersuchung des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom 1. Juni 1885 bis zum 1. April 1886 von Dr. Plagge und Proskauer“ [1]), indem wir anführen, dass von den beiden Beobachtern ein Zusammenhang zwischen Bakteriengehalt und organischer Substanz oder den Salzen nicht nachgewiesen werden konnte. Der Chlorgehalt zeigt an, dass die Entnahmestellen 8 und 10 von der Stralauer Leitung, die Entnahmestellen 6, 7, und 9 von der Tegeler Leitung versorgt werden. Das Stralauer Wasser hat einen Chlorgehalt von 1,9 und darüber, während der Tegeler See durchschnittlich 1,6 Theile Chlor auf 100 000 Theile Wasser enthält. Der ersteren Menge entspricht regelmässig der Chlorgehalt an der Entnahmestelle 8 und 10, der letzteren ebenso gleichmässig der Chlorgehalt an den Entnahmestellen 6, 7 und 9.

Zu gleicher Zeit wird durch die Spalten 2 und 4 in klarer Weise die Wirkung der Sandfiltration dargelegt.

Tabelle über den Gehalt an Mikroorganismen in 1 ccm des Berliner Leitungswassers.

Tag der Untersuchung	Stralauer Werke		Tegeler Werke			Entnahmestellen in der Stadt				
	Spreewasser		Wasser des Sees		Hochreservoir in Charlottenburg	Wilhelmstr. 75 W.	Friedrichstr. 41/42 SW.	Schmidstr. 16 SO.	Friedrichstr. 126 N.	Weinmeisterstr. 15 C.
	unfiltrirt	filtrirt	unfiltrirt	filtrirt						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1885. 2. Juni	5475	42	118	16	41	21	15	42	19	48
9. „	7980	22	117	39	53	116	90	109	154	90
16. „	6100	33	115	76	41	130	66	42	132	115
23. „	6100	41	1325	194	104	128	634	50	145	84
30. „	4400	53	880	44	71	121	160	51	151	63
7. Juli	3500	28	verunglückt	42	130	60	103	48	157	40
14. „	7200	200	1896	120	152	120	180	80	150	75
21. „	110740	1656	13220	49	90	136	240	368	107	810
28. „	2640	54	1500	48	31680	151	156	63	85	86

[1]) Zeitschrift für Hygiene, Bd. II, S. 401.

Tag der Untersuchung	Stralauer Werke		Tegeler Werke			Entnahmestellen in der Stadt				
	Spreewasser		Wasser des Sees		Hochreservoir in Charlottenburg	Wilhelmstr. 75 W.	Friedrichstr. 41/42 SW	Schmidstr. 16 SO.	Friedrichstr. 126 N.	Weinmeisterstr. 15 C.
	unfiltrirt	filtrirt	unfiltrirt	filtrirt						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1885. 4. August	2310	70	900	28	209	95	141	53	96	75
11. »	3600	65	1100	434	135	131	132	36	90	300
18. »	1800	36	179	50	70	300	149	125	113	140
25. »	11900	26	4410	21	40	180	164	37	96	59
1. Septembr.	3360	184	600	17	95	77	136	124	62	150
8. »	960	1000	1220	100	250	180	150	83	verunglückt	85
15. »	4500	44	158	56	106	154	139	67	275	134
22. »	9200	44	130	55	81	97	85	198	128	306
29. »	1120	30	111	31	82	76	98	63	74	87
6. October	3192	36	160	24	158	116	79	104	95	29
13. »	1204	25	519	29	90	125	67	62	75	32
20. »	2178	36	174	18	720	131	78	18	28	41
27. »	4840	24	173	10	54	129	47	31	39	112
3. November	8500	80	128	82	100	340	76	96	91	131
10. »	2520	42	250	32	120	284	38	126	34	62
17. »	6000	52	60	51	150	50	8	63	53	151
24. »	31500	167	251	78	66	90	29	580	18	540
1. Decembr.	9000	117	65	10	19	62	9	349	4	267
8. »	2700	220	440	210	350	96	350	700	244	300
15. »	5880	180	1290	1500	5000	290	200	245	2880	155
22. »	5600	34	86	260	350	320	390	160	356	40
29. »	4000	20	149	110	950	196	300	56	131	56
1886. 5. Januar	4500	95	80	38	205	81	75	74	45	40
12. »	1400	40	170	12	42	43	18	145	21	150
19. »	1100	94	92	36	370	200	190	35	63	474
26. »	29000	100	54	60	502	127	107	236	130	200
2. Februar	20000	80	13600	24	98	173	107	260	70	250
9. »	5900	7	15	6	65	36	6	143	31	164
16. »	1250	10	30	2	75	26	22	80	103	50
23. »	1280	8	14	8	225	42	92	22	40	18
2. März	1010	8	57	3	110	55	36	20	26	58
9. »	3680	112	225	19	475	165	163	105	266	42
16. »	14400	210	440	70	960	160	120	750	125	570
23. »	32700	145	16500	66	1870	136	130	130	50	200
30. »	100000	2300	50000	104	8800	300	310	1600	200	1100

Das Seewasser enthält eine geringere Menge Schizophyten als das Flusswasser. Wie die Verhältnisse für den Tegeler See liegen, dessen Proben dicht am Schöpfwerk, also hart am Ufer und wenige Centimeter unter der Oberfläche entnommen werden, ist ausser in der vorstehenden Tabelle auch auf Seite 466, 500 und 501 angegeben. Bezüglich des Havelsees zwischen Spandau und Potsdam sind die Nrn. 12 bis 15 der Tabelle von Frank zu beachten.

Der Züricher See weist nach ungefähr 50 Versuchen, welche Cramer[1]) im October, December 1884 und Januar 1885 anstellte, einen Durchschnittsgehalt von 168 Keimen pro Cubikcentimeter auf. In der Zeit vom 13. bis 24. Juni 1884 ergaben 42 Versuche nur 71 Bakterien als Mittelzahl. Im October 1884 enthielt eine Wasserprobe aus dem Vierwaldstättersee 8, eine andere 51 entwickelungsfähige Mikrophyten pro Cubikcentimeter.

Der Genfer See barg während der Zeit vom 12. April bis 21. Mai in 10 Proben, welche meistens etwas entfernt vom Ufer geschöpft wurden, durchschnittlich 38 Bakterien pro Cubikcentimeter[2]).

Für den Schulensee, einer Ausbuchtung der Eider, constatirte Breunig in drei Versuchen 874, 772 und 760 entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter.

Sehr verschieden ist der Reichthum der Brunnen an lebensfähigen Mikroorganismen.

In dem Gutachten, welches das Kaiserliche Gesundheitsamt und der eine von uns der Ministerial-Commission zur Beaufsichtigung der Berliner Rieselwerke erstattet haben und welches in dem Berichte der Deputation für die Verwaltung der Berliner Canalisationswerke vom Jahre 1883 abgedruckt ist, wird angegeben, dass die Bakterienzahl mehrerer Brunnen Berlins zwischen 40 bis 160 schwanke, in einzelnen Fällen aber 4000 bis 12 000 erreiche. Ende October 1885 fanden wir in einem Berliner Brunnen 96, in einem zweiten 3120, einem dritten 9500 Keime; während an demselben Tage unfiltrirtes Spreewasser 2178, unfiltrirtes Tegelerseewasser 174 und das Leitungswasser aus dem Auslasshahn der Gemeindeschule in der Schmidtstrasse gar nur 18 Bakterien im Cubikcentimeter führte.

Roth (l. c.) untersuchte im August und September 1884 16 Flachbrunnen Belgards. Diese Stadt liegt auf Torfboden, unter

[1]) Die Wasserversorgung von Zürich. Bericht der erweiterten Wassercommission an den Stadtrath von Zürich und Entgegnung der „erweiterten Wassercommission" von Zürich auf die Angriffe des Herrn Prof. Dr. Klebs.

[2]) Fol et Dunant, Recherches sur le nombre des germes vivants que renferment quelques eaux de Genève. Genève 1884.

welchem sich ein sehr wasserhaltiger, mit Lehm und Thon untermischter Sand befindet. Roth fand in

3 Brunnen	. . . .	4 500	bis	5 000
6 „	. . . .	7 800	„	15 000
6 „	. . . .	18 000	„	35 000

und in

1 „	. . . . .	130 000	Bakterien.

De Blécourt bringt über 83 Brunnen Groningens folgende Zahlen:

1	Brunnen	enthielt	. . .	7,		
9	„	enthielten	bis zu	100,		
18	„	„	zwischen	100	und	500,
24	„	„	„	500	„	1 000,
15	„	„	„	1 000	„	2 000,
8	„	„	„	2 000	„	3 000,
6	„	„	„	3 000	„	4 000,
2	„	„	. . .	4 285	bezw.	6 790

Mikroorganismen im Cubikcentimeter.

Aehnliche Verhältnisse führt Dr. Link für 47 Stettiner Brunnen an. Er constatirte:

in	6	Brunnen	unter		100	Mikroorganismen	pro	Cubikcentimeter,
„	21	„	100	bis	500	„	„	„
„	4	„	500	„	1 000	„	„	„
„	8	„	1 000	„	2 000	„	„	„
„	3	„	2 000	„	3 000	„	„	„
„	2	„	3 000	„	4 000	„	„	„
„	1	„	4 000	„	5 000	„	„	„
„	1	„	11 000			„	„	„
„	1	„	18 000			„	„	„

Dr. Egger bringt für 64 Mainzer Brunnen folgende Daten:

1	Brunnen	enthielt	. . . .			0	Keime	pro	Cubikcent.,
3	„	enthielten	zwischen	0	und	5[1])	„	„	„
4	„	„	„	5	„	10	„	„	„
10	„	„	„	10	„	20	„	„	„
16	„	„	„	20	„	100	„	„	„
9	„	„	„	100	„	200	„	„	„
7	„	„	„	200	„	300	„	„	„

[1]) Finden sich auf einer Platte nur fünf oder sechs Colonien, welche alle oder fast alle an der Oberfläche liegen, so hat man dieselben als Verunreinigungen aufzufassen, welche bei der Anfertigung der Platten hinzugekommen sind.

2	Brunnen	enthielten	zwischen	300	und	400	Keime	pro	Cubikcent.,
1	„	„	„	400	„	500	„	„	„
4	„	„	„	500	„	1 000	„	„	„
3	„	„	„	1 000	„	2 000	„	„	„
4	„	„	über	2 000 (unzählige)			„	„	„

Dr. Becker fand unter 53 Brunnen Gothas:

2	Brunnen	mit . .	0	bis	5	Bakterien	pro	Cubikcentimeter,
2	„	„ . .	5	„	10	„	„	„
4	„	„ . .	10	„	20	„	„	„
26	„	„ . .	20	„	100	„	„	„
6	„	„ . .	100	„	200	„	„	„
5	„	„ . .	200	„	300	„	„	„
4	„	„ . .	300	„	400	„	„	„
1	„	„ . .	400	„	500	„	„	„
2	„	„ . .	500	„	1 000	„	„	„
1	„	„ . .	unzähligen			„	„	„

Maschek[1]) untersuchte 59 Brunnen der Stadt Leitmeritz in Böhmen; von denselben enthielten:

1	Brunnen	zwischen	10	und	20	Mikroorganismen	im	Cubikcent.
2	„	„	30	„	50	„	„	„
1	„	„	100	„	300	„	„	„
8	„	„	300	„	500	„	„	„
15	„	„	500	„	1000	„	„	„
21	„	„	1000	„	2000	„	„	„
11	„	„	2000	„	5000	„	„	„

Bokorny bestimmte den Bakteriengehalt von 78 Brunnen der Stadt Kaiserslautern:

13	Brunnen	enthielten	pro	Cubikcent.	Wasser			0	Keime
22	„	„	„	„	„	0	bis	10	„
11	„	„	„	„	„	11	„	20	„
13	„	„	„	„	„	21	„	100	„
7	„	„	„	„	„	101	„	200	„
5	„	„	„	„	„	201	„	500	„
2	„	„	„	„	„	501	„	1000	„
5	„	„	„	„	„		über	1000	„

[1]) Bakteriologische Untersuchungen der Leitmeritzer Trinkwässer. Jahresbericht der Oberrealschule Leitmeritz 1887. — Ausserdem ausführliche briefliche Angaben des Herrn Prof. Maschek.

Die Beobachtungen Bokorny's erhalten dadurch noch besonderen Werth, dass der ersten Untersuchung nach zehnstündigem Stehen des Wassers eine zweite Untersuchung folgte. Die meisten der Wässer, welche gleich nach der Entnahme gar keine Bakterien gezeigt hatten, erwiesen sich 10 Stunden später wiederum keimfrei.

Grandhomme[1]) unterzog sich der sehr mühsamen aber dankenswerthen Arbeit, die sämmtlichen öffentlichen Brunnen der 21 Ortschaften des Kreises Höchst a. Main chemisch und bakteriologisch zu untersuchen.

Unter 118 Pumpbrunnen enthielten:					Der Abfluss oder Verschluss war schlecht bei	das Pumpenrohr bestand aus Holz bei
2	zwischen	30	bis	50 Bakterien	1	0
14	„	50	„	100 „	2	9
61	„	100	„	200 „	17	31
31	„	200	„	500 „	7	10
10	„	500	„	1000 „	4	6

Die Zahlen sind Mittelzahlen aus je zwei zu verschiedenen Jahreszeiten unternommenen Untersuchungen. Nur dreimal wurde die Zahl 1000 und zwar nur unerheblich überschritten.

Bei diesen Untersuchungen wurde auch den örtlichen Verhältnissen die nothwendige Aufmerksamkeit geschenkt und bei jedem Brunnen angegeben, aus welchem Material die Pumpe und der Pumpenstock besteht, wie der Verschluss und der Abfluss ist, ob die Umgebung schmutzig oder reinlich erscheint; endlich wurden auch die Tiefen der Brunnen und die Bodenschichten notirt. Bezüglich der letzteren ist nicht überall angegeben, ob die aufgeführten Bodenarten Durchgangsschichten oder wasserführenden Schichten sind; von einer statistischen Bearbeitung dieser Seite der Frage mussten wir in Folge dessen absehen.

Ueber die Anzahl der Mikroorganismen in einigen Brunnen von München, Göttingen, Rudolstadt und Mühlheim siehe Seite 560, 484, 509, 529 und 530.

Cramer züchtete aus drei Züricher Brunnen 40, 106 und 177 Colonien pro Cubikcentimeter Wasser.

Rosenbach wandte das Culturverfahren auf vier gegrabene Brunnen von Hildesheim an und erhielt aus einem Cubikcentimeter Wasser 120, 130, 280 und 2160 Colonien.

---

[1]) Der Kreis Höchst a. M. in gesundheitlicher und gesundheitspolizeilicher Beziehung. Frankfurt a. M.

Kowalsky[1]) erwies in einem Brunnen des Truppenspitals von Wiener-Neustadt im September 1884 25 Keime pro Cubikcentimeter, zur gleichen Zeit waren in einem anderen Brunnen der Stadt 148 Bakterien pro Cubikcentimeter vorhanden. Derselbe Forscher untersuchte die Brunnen des oberhalb Wiener-Neustadt liegenden Schotterfeldes. Dasselbe birgt in seinem Geröllgrunde einen See Bergwassers, welcher seine Zuflüsse von den Ausläufern der steierischen Alpen empfängt. Das Culturverfahren ergab im Monat Juli aus durchschnittlich 10 Versuchen im Brunnen Nr. I. im Mittel 33, in Nr. II. 23, in Nr. III. 27, im Monat August aus 30 Versuchen im Brunnen A. 19, Brunnen B. 18 Bakterien pro Cubikcentimeter.

Nach Desinfection der Pumpe lieferte der Brunnen A. als Mittel aus je 10 Versuchen nur noch je 5, B. je 3 Colonien pro Cubikcentimeter. Eine später unter den gleichen Bedingungen angestellte Versuchsreihe liess bei 50 Proben des Brunnens A. durchschnittlich nur 1,1 Colonie zum Wachsen kommen.

Ueber den Gehalt der Tiefbrunnen an Mikroorganismen haben wir in der Literatur nur wenige Notizen aufgefunden. Zwei stammen von Frankland[2]); derselbe führt bezüglich eines von ihm untersuchten Brunnens die Zahl 182 pro Cubikcentimeter an, und berichtet ferner über die Tiefbrunnen von Kent. Die über letztere gemachten Angaben siehe S. 467 und 486.

Egger[3]) fand in einem artesischen Brunnen von Mainz nur 4 Keime pro Cubikcentimeter.

Hüppe (l. c. S. 24) erwähnt den Tiefbrunnen des Wiesbadener Schlachthauses mit 4 Bakterien pro Cubikcentimeter. Breunig untersuchte die artesischen Brunnen der Gasanstalt in der Stadt Kiel und fand zwischen 6 und 30 Keime pro Cubikcentimeter[4]).

Einige beachtenswerthe Angaben bringt Moers-Mülheim (l. c. S. 136). Er fand, dass das Wasser des Wasserwerks, welches aus Brunnen dicht am Rhein geschöpft wird und welches als filtrirtes Rheinwasser anzusehen ist, durchschnittlich 62 Bakterien im Cubikcentimeter führte. Die fast gleiche Keimzahl mit 80, 96 und 176 Colonien aus 1 ccm enthielten die drei dicht am Rhein

---

[1]) Referat über die Wiener-Neustädter Tiefquellenleitung, erstattet von den Doctoren Krauss, Kowalsky, Schlöser.

[2]) Chemical News, Nr. 1338 und 1339. 1885.

[3]) l. c.

[4]) Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel im August und September 1887. Kiel 1888.

liegenden öffentlichen Brunnen, welche untersucht wurden, während die weiter vom Rhein entfernten Brunnen bedeutend höhere Zahlen ergaben. Ein Brunnen, welcher nur 3 m von dem durchschnittlich 24 000 Bakterien im Cubikcentimeter führenden Strudener Bach entfernt war, zeigte bei vier Versuchen zwischen 5300 und 7200 Keime. Ein in allernächster Nähe einer Abtrittsgrube gelegener Brunnen ergab bei vier Versuchen während eines Monates zwischen 6350 und 7600 Bakterien.

Die Quellen führen, so viel bis jetzt bekannt, die wenigsten Bakterien.

Fol und Dunant fanden in der Quelle des Batiolettes 57, in der Dorfquelle von Thoiry 47 Mikrophyten pro Cubikcentimeter.

Das Wiener Hochquellenwasser birgt beim Eintritt der Rohrleitung in die Stadt, also nach seiner Magazinirung, zwischen 0 und 180 Keime (Kowalsky und von Frisch). Dass Cramer in den Züricher, wir in den Rudolstädter Quellen sehr wenige Mikroorganismen fanden, ist aus den Tabellen im Kapitel XI B. S. 503 und 509 ersichtlich. Auf Seite 510 sind auch die Versuche von Malapert-Neufville aufgeführt. Wir ersehen aus denselben, dass sowohl gewöhnliche wie Mineralquellen völlig keimfrei sein können.

Nach Fürbringer[1]) wuchsen aus dem Wasser der Ammerbacher Quellen bei Jena 156 und 51, aus dem Wasser der Mühlthalquelle 32, aus der Quelle in Münster's Garten (Jena) 109 Colonien pro Cubikcentimeter.

Aehnliche Zahlen theilt Hesse[1]) für Schwarzenberg mit.

Frommelt[1]) konnte in dem Leitungswasser der Stadt Altenburg nur 28 bezw. 35 und 25 Bakterien pro Cubikcentimeter nachweisen. Das Wasser entstammt tief gefassten Quellen, bezw. in den Sandstein getriebenen Stollen, wird zuerst magazinirt und dann in Röhren zur Stadt geführt.

Grandhomme fand das Wasser der kohlensäurereichen Quelle Warmbrunn in Soden in mehreren Proben keimfrei.

Im Kreise Höchst finden sich nach Angaben desselben Forschers 24 laufende Brunnen, welche ihr Wasser in Thon-, Eisen- oder Holzröhren zugeführt erhalten. Von diesen enthielten 1 unter 50, 13 zwischen 100 und 200 und 10 von 100 bis 200 Bakterien. Ueber die Länge der Leitung fehlen Angaben, das Material derselben hatte keinen erweislichen Einfluss.

Dr. Libbertz[1]) constatirte in mehreren Proben des Wassers der Vogelsberger Quellwasserleitung zu Frankfurt a. M., welche an

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Heft II. Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer.

verschiedenen Tagen des Monats Mai entnommen waren, das völlige Fehlen von Mikroorganismen, während er in drei anderen Proben, welche gesammelt waren, nachdem es einige Tage im August stark geregnet hatte, 60, 45 und 50 Colonien pro Cubikcentimeter nachwies.

Freimuth[1]) untersuchte zu vier verschiedenen Malen das Danziger Leitungswasser (Prangenauer Quellen), nachdem er den Auslasshahn hatte abscheuern und das Wasser längere Zeit hatte fliessen lassen.

In drei Fällen wuchsen keine, in einem Falle zwei Colonien pro Cubikcentimeter.

Dr. Buchner[1]) berichtet über die Brunnthaler Quelle, dass er aus Wasser von drei Ausflüssen im Garten von Brunnthal 4, 35 und 9 Colonien pro Cubikcentimeter erhielt, während das Wasser aus den beiden Brunnen der Giesinger Quellen 0 und 5 Colonien pro Cubikcentimeter aufwies.

Schottelius[1]) untersuchte im November die Quelle, welche Whylen mit Wasser versorgt. Sie entströmt einer in den Fels gehauenen Grotte, die Zahl der Bakterien betrug im Mittel aus mehreren Versuchen 63 pro Cubikcentimeter. Schottelius nimmt an, dass die Mikroorganismen mit dem Sickerwasser von dem oberhalb liegenden Weinberg durch Spalten und Risse in die Quelle gelangen.

In Leitmeritz treten innerhalb der Stadt drei Quellen zu Tage, von denen die eine, welche 200 Hectoliter in 24 Stunden liefert, durchschnittlich über 1000 Keime im Cubikcentimeter enthält. Nach Mittheilungen von Maschek ist es eine Felsenquelle, welche durch darüber liegende Düngerhaufen leidet. Die zweite Quelle, mit einem Tagesquantum von 160 Hectolitern, enthält durchschnittlich zwischen 2000 bis 3000 Keime. Die dritte Quelle, mit 120 Hectolitern Tagesleistung, führt in jedem Cubikcentimeter gegen 700 auf Gelatine auswachsende Bakterien. Die Sommer- und Wintertemperaturen dieser Quellen schwanken um 3,7°, 3,4° und 3,7°; die höchste gemessene Temperatur war 11,9° C.

Von vier Quellen ausserhalb Leitmeritz enthalten zwei zwischen 2 und 6, eine zwischen 7 und 13, eine zwischen 15 und 27 wachsthumsfähige Keime, die Jahrestemperatur, durchschnittlich 9°, schwankt nur um 0,3°, 0,2°, 0,4 und 0,8°.

Einige weitere Daten sind S. 484 und 531 angegeben.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Heft II. Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer.

Aus den vorstehenden Angaben dürfen wir folgern, dass, abgesehen von den Wasch-, Spül- und Abwässern von Fabriken und Städten, das Flusswasser die meisten Bakterien führt.

Die Zahl derselben schwankt indessen sehr erheblich. Diejenigen Flüsse, welche in volkreicher Ebene liegen, an deren Ufer sich Fabrik an Fabrik, Dorf an Dorf, Stadt an Stadt reiht, und welche direct oder indirect die Abfallstoffe der Bevölkerung in sich aufnehmen, enthalten bei Weitem die meisten Mikroorganismen. Die Wasserläufe jedoch, welche sich in wenig bebauter, wenig bewohnter Gegend finden, führen weniger Keime. Die Wässer des Rheins, der Oder, der Spree, der Seine, der Themse haben für gewöhnlich einen Bakteriengehalt von mehreren Tausenden im Cubikcentimeter. Die Limmat, die Arve, die Rhone, ja schon Saale und Main enthalten viel weniger Mikroben; nicht häufig wird dabei die Zahl von 500 überschritten. Ausser durch die später zu berücksichtigenden, die Erhaltung und Vermehrung der Organismen betreffenden Umstände wird der Bakteriengehalt erheblich durch das Verhältniss der Schmutzstoffe zur Wassermasse beeinflusst. Am ungünstigsten ist es natürlicherweise, wenn grosse Schmutzmengen in relativ kleine Flussläufe eingelassen werden. Die Einschaltung von grossen Wassermassen, also von Seen, in den Flusslauf scheint klärend auf den Gehalt an Mikroben zu wirken, wie sich besonders aus einem Vergleich der Zahlen für Rhone und Arve und den Zahlen aus der Frank'schen Tabelle ergiebt.

Aehnlich wie bei den Flüssen liegen die Verhältnisse bei den Seen. Aus den wenigen zur Zeit vorliegenden Beobachtungen darf man vorläufig folgern, dass die Lage von erheblichem Belang ist. Die Gebirgsseen enthalten wenig Bakterien, von 8 bis zu 160 im Durchschnitt, während der Tegeler See, in der Ebene gelegen, mit der Havel in breiter Berührung, als niedrigstes Monatsmittel 127, als höchstes 890 Bakterien im Cubikcentimeter ergab. Der Erwähnung werth ist die Thatsache, dass das Ufer eines Sees und eines Flusses, bei diesem jedoch nicht so ausgesprochen, keimreicher ist als die Mitte. Fol und Dunant haben hierüber Vergleiche angestellt; am Ufer des Genfer Sees wurden 150 000, in der Mitte aber nur 35 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser gefunden.

Das bessere, concentrirtere Nährmaterial, der Schutz, welchen die abgestorbenen Pflanzentheile, Steine etc. den Mikroorganismen gewähren, und hauptsächlich das Aufrühren der am Boden gelagerten Bakterien durch alle die Momente, welche das Wasser bis zu einer gewissen Tiefe bewegen, sind der Grund für diese Erscheinung.

Arm an Bakterien sind im Allgemeinen die Quellen. Eine Anzahl derselben ergab bei der Untersuchung Keimfreiheit, doch ist dieses die Ausnahme. Gewöhnlich findet sich eine beschränkte Zahl von Keimen; die Zahl 50 pro Cubikcentimeter wird selten überschritten. Hier und da jedoch begegnet man Quellen, welche viele Mikroorganismen, ja bis zu 3000 im Cubikcentimeter enthalten.

Wie wir später sehen werden, ist das Quellwasser principiell (*sit venia verbo*) keimfrei. Die gefundenen Bakterien sind wahrscheinlich immer als zufällige Verunreinigung aufzufassen. Dieselben können von schlechter Fassung der Quelle oder längerem Stagniren in der Brunnenstube herrühren oder aus den oberflächlichen Erdschichten stammen, welche die Quellen mehr oder minder weit vor ihrem Austritt aus dem Erdinnern durchfliessen, oder sie können sich durch Spalten und Risse im Gestein dem Quellwasser beimischen u. s. f.

Auffällige Beispiele für Verunreinigung von Gebirgsquellen führt Cramer in seiner schon oft citirten Arbeit an; für Verunreinigung aus der nächsten Umgebung der Quellen sprechen die Beobachtungen von Maschek und Schottelius.

Ueber die Menge der Bakterien in kleinen, stehenden oder langsam fliessenden Wässern liegen Untersuchungen zur Zeit nicht vor, wenn wir die bei den Rieselgräben angestellten, S. 499, ausschalten. Aus naheliegenden Gründen darf man indessen einen hohen Bakteriengehalt dieser Wässer annehmen.

Sehr schwankend ist der Keimgehalt der Brunnen; es wurden bei den Untersuchungen derselben sowohl gar keine, als auch unzählige Keime gefunden. Durchmustert man die auf den vorstehenden Blättern angegebenen und die im Capitel XI aufgeführten Zahlen, so erscheint es anfänglich, als ob absolute Regellosigkeit herrscht, als ob unvermittelt die niedrigsten Befunde den höchsten gegenüber stehen; gleichwohl ist das nicht der Fall, es lassen sich vielmehr gewisse Beziehungen zwischen dem Bakteriengehalt der Brunnen und den örtlichen Verhältnissen nicht verkennen. An einzelnen Orten finden sich constant wenig Keime, an anderen ebenso constant viele, und an wieder anderen Orten ist der Gehalt an Mikroorganismen ein schwankender. Auffallend viel Bakterien sind in den 16 Brunnen von Belgard enthalten, keiner derselben hat unter 4500; auffallend wenige hingegen wurden in den Brunnen von Gotha gefunden, von 53 Brunnen enthielten 34 von 0 bis 100 Mikroorganismen, und nur 1 über 1000. Belgard zunächst steht Leitmeritz, von 59 Brunnen enthalten nur drei unter 100, dahingegen 32 über 1000; dann folgt Groningen, 10 von 83 Brun-

nen enthalten weniger als 100 Bakterien und 31 über 1000. Als vierte Stadt ist Stettin zu nennen, 6 von 47 Brunnen haben unter 100 und 10 über 1000 Keime.

Nun folgen die Städte, welche eine bedeutend geringere Keimzahl in ihren Wässern aufweisen. Rastatt (S. 507) hatte unter zehn Brunnen vier mit weniger als 100 Keimen und nur einen über 1000. In Hanau (S. 511) wurden 29 Brunnen untersucht, 12 von denselben führten unter 100, einer über 1000 Bakterien im Cubikcentimeter.

In Mainz fanden sich in 34 von 64 Brunnen von 0 bis 100, und in sieben über 1000 Keime. Der Kreis Höchst hat unter 118 Brunnen 16 mit weniger als 100 und keinen mit mehr als 1000 Mikroorganismen. Gleichfalls sehr bakterienarm waren die Brunnen in Kaiserslautern. 13 von 78 Brunnen enthielten überhaupt keine Keime, 46 führten zwischen 1 und 100, nur 5 über 1000 Bakterien.

Die erwähnten Unterschiede lassen sich leichter übersehen, wenn man die untersuchten Orte in zwei Gruppen sondert und in die erste Belgard, Leitmeritz, Groningen und Stettin, in die zweite die übrigen Orte stellt:

	Belgard	Leitmeritz	Groningen	Stettin	Summa	Procent	Rastatt	Hanau	Mainz	Gotha	Kaiserslautern	Kreis Höchst	Summa	Procent	Proc. der beiden Kategorien
0	—	—	—	—	—	—	—	—	(1)	—	(13)	—	(14)	(4,0)	—
0 bis 10	—	—	1	—	(1)	(0,5)	—	—	(7)	(3)	(22)	—	(32)	(9,1)	—
0 „ 100	—	3	10	6	19	9,2	4	12	34	34	59	16	159	45,2	32,0
100 „ 500	—	9	18	21	48	23,5	5	14	19	16	12	92	158	45,0	37,0
500 „ 1000	—	15	24	4	43	21,0	—	2	4	2	2	10	20	5,6	11,3
1000 „ 5000	3	32	30	14	79	38,5	—	1	3	0	1	0	5	1,4	15,1
über 5000	13	—	1	2	16	7,8	1	—	4	1	4	0	10	2,8	4,6
Summa . . .	16	59	83	47	205	100	10	29	64	53	78	118	352	100	100

Die Brunnen mit gleichem Bakteriengehalt sind in beiden Gruppen sehr ungleich vertheilt, wie besonders aus den mitgetheilten Procentzahlen zu ersehen ist.

Wir haben, um die Fehler zu vermeiden, welche bei statistischer Verwendung kleiner Zahlen leicht entstehen, nur die grossen

Untersuchungsreihen berücksichtigt, so dass im Ganzen 557 Brunnen aus nur neun Städten und einem Landkreise in Rechnung gezogen sind. Die so erlangten Resultate zwingen uns, örtliche Besonderheiten anzunehmen, welche den Bakteriengehalt beeinflussen. Welcher Art diese sein können, wird später besprochen werden.

Betrachten wir die letzte Tabelle, so sehen wir, dass etwa 69 Proc. aller Brunnen weniger als 500 Mikroorganismen im Cubikcentimeter enthalten. Daraus könnte gefolgert werden, dass Brunnen mit mehr als 500 Keimen im Cubikcentimeter Wasser als durch Bakterien wesentlich verunreinigt anzusehen sind.

Dieser Schluss ist jedoch in seiner Allgemeinheit nicht richtig. Es giebt Orte, ja ganze Bezirke, in welchen ungefähr 90 Proc. der Brunnen weniger als 500 Spaltpilze im Cubikcentimeter enthalten; hat ein Brunnen in diesen Orten über 500 Keime, so würde man ihn als sehr bakterienreich hinstellen müssen. Andererseits haben wir Bezirke kennen gelernt, wo nur 33 Proc. der Brunnen weniger als die angegebene Bakterienzahl führen, ja an einzelnen Orten giebt es überhaupt keinen Brunnen, welcher so wenig Mikroorganismen enthält; in diesen Bezirken würde die Zahl 500 somit einen niedrigen Bakteriengehalt ausdrücken.

So lange die Forschung uns nicht weitere Anhaltspunkte gewährt, müssen wir uns vor weitgehenden Verallgemeinerungen hüten und unser Urtheil den Umständen anpassen. Es wäre unzweifelhaft bequemer, wenn man irgend einen Grenzwerth aufstellen und das Brunnenwasser, dessen Bakteriengehalt über denselben hinausgeht, für unrein, das Wasser aber, dessen Keimgehalt unter dem Grenzwerth bleibt, für rein erklären könnte. Leider gestattet die Wirklichkeit eine solche Vereinfachung des Verfahrens nicht. Nur unter gleichzeitiger strenger Berücksichtigung aller Verhältnisse kann der Bakteriengehalt als weiterer Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Beschaffenheit des betreffenden Brunnenwassers dienen, in ähnlicher Weise, wie das vorstehend für das Fluss- und Seewasser angegeben ist. Während wir den einen Fluss mit z. B. 1000 Bakterien im Cubikcentimeter als rein betrachten, ist ein anderer Fluss mit derselben Bakterienzahl als verschmutzt anzusehen; ähnlich, wenn auch vielleicht nicht so ausgesprochen, liegen die Verhältnisse bei den Brunnen.

Bei der Abschätzung, ob ein Brunnenwasser viel oder wenig Mikroorganismen enthält, kann gleichwohl als erster allgemeiner Anhaltspunkt, als Vergleichswerth die Zahl von 500 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser dienen.

IX.

Die Herkunft der Mikroorganismen im Wasser.

Die offenen Wässer, Seen, Flüsse, Teiche und offenen Brunnen können in der mannichfaltigsten Weise Organismen zugeführt erhalten. Die oberen Bodenschichten sind sehr bakterienreich. Bespült das Wasser die Ufer, so werden mit den Erdpartikelchen ungezählte Mengen von Spaltpilzen in das Wasser gelangen. Noch grössere Massen werden durch das Tagewasser zugeführt. Wenn der Regen auf die Erde fällt und das Wasser, welches nicht versickert, als Schmutzwasser dem nächsten Fluss, Bach, Teich oder See sich zuwälzt, so bringt es viele Tausende, ja Millionen von Mikroorganismen im Cubikcentimeter mit, welche aus den obersten Schichten der Erde abgespült und fortgeführt werden.

Grosse Mengen von Bakterien werden den offenen Wässern ferner durch die Abwässer der menschlichen Industrie und Oekonomie übergeben. Miquel hat ausgerechnet, dass die täglichen Abwässer von 100 schwimmenden Waschanstalten genügen, um 10 Milliarden Cubikmeter keimfreien Wassers auf einen Gehalt von 3000 Bakterien pro Cubikcentimeter zu bringen, den mittleren Gehalt der Seine an Mikroorganismen. In dem Departement der Seine befinden sich 60 solcher Anstalten. Die Grösse der Verschmutzung des Flusswassers der französischen Hauptstadt durch diese eine Industrie ergiebt sich danach von selbst.

Der hohe Gehalt der Canalwässer an Bakterien ist bekannt, es werden bei Aufnahme dieser Wässer ungeheure Massen von Mikroorganismen in die Flüsse eingeführt.

Gegen die Anzahl von Keimen, welche auf den eben angedeuteten Wegen dem offenen Wasser zugetragen werden, sind die Mengen, welche aus der Atmosphäre hineinfallen oder durch Zufälligkeiten hineingelangen, verschwindend klein.

Die Uebertragung der Mikroorganismen in offene oder schlecht bedeckte, schlecht gemauerte Brunnen findet in ganz analoger Weise statt wie bei den Flüssen und Seen; den Brunnen kann durch Regen und Abwasser eine grosse Zahl von Bakterien zugeführt werden. Das Schmutzwasser fliesst entweder von oben her direct durch die Spalten und Löcher einer mangelhaften Eindeckung in

den Brunnen oder es dringt in kleinen Rinnsalen von der Oberfläche her durch die Erde und von da durch offene Fugen in den Brunnenkessel, um sich dort mit dem Brunnenwasser zu mischen. Dicht an den Brunnen, wo das Ausgusswasser aufschlägt, bilden sich derartige Rinnen nicht selten, sie sind um so gefährlicher, als gerade an diesem Ort auch das Waschwasser ausgegossen zu werden pflegt. Letzteres ist aber doppelt zu fürchten, weil es immer sehr bakterienreich ist und weil sich unter den darin vorhandenen Mikroorganismen nicht gerade selten Krankheitserreger finden.

Alle diese Mittel und Wege fallen fort bei denjenigen Wässern, welche nicht in directer Verbindung mit der Erdoberfläche stehen, d. h. also bei Quellen und gut geschlossenen, bis unten hin wasserdichten Brunnen.

Wie aber ist das Vorkommen von Mikroorganismen in diesen Wässern zu erklären? Wie kommt es, dass in dem einen Falle derartiges Brunnen- oder Quellwasser keimfrei ist und in einem anderen Falle nicht?

Die Brunnen und Quellen werden von dem in der Erde befindlichen Wasser gespeist; sie sind Sammel- bezw. Abflussstätten für das Wasser im Boden. Kämen die Spaltspilze in den Schichten des Bodens in grösserer Menge vor, in welchen das Wasser steht oder fliesst, so müssten sie sich sicher im Grund- und Quellwasser ebenfalls in erheblicher Zahl finden.

Nun wissen wir aus den Arbeiten R. Koch's [1]), dass die obersten Bodenschichten zwar ausserordentlich reich an Bakterien sind, dass aber der Reichthum an Mikroorganismen im Erdboden nach der Tiefe zu sehr schnell abnimmt und dass kaum einen Meter tief der nicht umgewühlte Boden fast frei von Bakterien ist. Selbst mitten in Berlin enthielt eine in 1 m Tiefe entnommene Erdprobe keine Bacillen sondern nur ganz vereinzelt kleine Mikrokokken. In diesem Falle stammte die Erde aus einem Neubau, welcher unmittelbar neben der schmutzigen Panke aufgeführt wurde. Eine andere Erdprobe, welche aus 2 m Tiefe im Niveau des Pankewassers und nur 2 m davon entfernt entnommen war, zeigte sich ebenfalls ausserordentlich arm an Mikroorganismen.

R. Koch betont, dass die zuletzt erwähnte Schlussfolgerung sich bislang auf nur wenige Untersuchungen stütze, hält es nach diesen jedoch für unwahrscheinlich, dass in den tieferen Bodenschichten häufig Mikroorganismen in grösserer Anzahl existiren.

---

1) Mittheilungen aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Bd. I, S. 35.

In ähnlicher Weise hatte sich bereits Pasteur[1]) ausgesprochen, indem er sagte:

„Les eaux prises aux sources mêmes qui sortent de l'intérieur de la terre, que ni les poussières de l'atmosphère ou de la surface du sol, ni les eaux circulant à découvert, n'ont encore souillées, ne renferment pas de trace de germes de bactéries."

Aufgegrabener oder umgewühlter und verunreinigter Boden kann jedoch anscheinend viel Bakterien enthalten. Beumer[2]) fand in dem Boden des Greifswalder Krankenhausterrains, welches theilweise aufgeschüttet ist, theilweise früher als Kirchhof gedient hat und welches in der Tiefe durch sogenannte Stadtlauge verunreinigtes Wasser führt:

In Bohrloch I.			In Bohrloch II.			In Bohrloch III.		
Tiefe m	Bodenart	Keime im Cubik-Centim.	Tiefe m	Bodenart	Keime im Cubik-Centim.	Tiefe m	Bodenart	Keime im Cubik-Centim.
3	Sandiger Humus und Vivianit	44 000 000	4	Sandiger Geschiebemergel mit Kalk	1 500 000	4	Geschiebemergel mit Sand	750 000
4	Geschiebemergel	10 000 000	5		1 500 000	5		384 000
5	"	8 000 000	6		1 500 000	6		210 000
6	"	5 000 000						

Zwischen den Gräbern eines Friedhofes fand Beumer in

Bohrloch I.			Bohrloch II.			
Tiefe m	Bodenart	Keime im Cubik-Centim.	Tiefe m	Bodenart	Keime im Cubik-Centim.	
1,3	Sandiger Humus	1 152 000	1,3	Humöser Sand	1 248 000	Einige Proben Sand einer völlig unfruchtbaren Düneninsel gaben aus 1—2 m Tiefe 1000—2000 Keime pro Cubikcentimeter.
1,6	" "	672 000	1,6	" "	1 344 000	
2,0	Grober Sand . .	438 000	2,0	Grauer Lehm	260 000	

Zu anderen mit den Annahmen Koch's übereinstimmenden Resultaten gelangte C. Fränkel[3]). Um das von uns bereits gebrachte Zahlenmaterial nicht allzu sehr zu vermehren, lassen wir ungeachtet der Wichtigkeit des Gegenstandes nur wenige Angaben

[1]) Pasteur et Joubert, Comptes rendus, Tome 84, 1877. Sur les germes des bactéries en suspension dans l'atmosphère et dans les eaux.

[2]) Deutsche med. Wochenschr. Nr. 27, 1886. Zur Bakteriologie des Bodens.

[3]) Untersuchungen über das Vorkommen von Mikroorganismen in verschiedenen Bodenschichten. Zeitschrift für Hygiene, Bd. II, S. 521.

Fränkel's folgen; wir können das um so eher, weil die übrigen Befunde des Autors mit den von uns vorgelegten übereinstimmen. Auf dem Terrain des Pfingstberges bei Potsdam und des Grunewaldes bei Berlin, wo der Boden aus diluvialem Sand besteht, welcher nur bis zu $^3/_4$ m Tiefe humöse Beimischungen enthält und niemals mit Baulichkeiten besetzt oder sonst erheblich verändert war, ergaben sich folgende Resultate:

24. April 1886 Pfingstberg Tiefe in Metern	Menge der in 1 ccm Boden etwa vorhandenen Keime	24. Mai 1886 Pfingstberg Tiefe in Metern	Menge der in 1 ccm Boden etwa enthaltenen Keime	18. Juli 1886 Grunewald Tiefe in Metern	Menge der in 1 ccm Boden etwa enthaltenen Keime
Oberfläche	— [1]	Oberfläche	150 000	Oberfläche	200 000
0,25	— [1]	0,5	200 000	0,5	220 000
0,50	70 000	1	2 000	1	3 000
0,75	25 000	1,5	15 000	1,5	600
1	1 000	2	2 000	2	0
1,5	200	2,5	500	2,5	0
2	0	3	3 000	3	200
2,5	250	3,5	0	3,5	0
3	0	4	0	4	300
3,5	0	4,5 Grundwasser	100		
4	0				
4,5	100	5 Grundwasser	600		
in 5 m Grundwasser	0				

Die angeführten Beispiele beanspruchen insofern ein erhöhtes Interesse, als zweimal das Grundwasser erreicht wurde. In dem einen Falle war dasselbe keimfrei, in dem anderen keimarm. Einen Einfluss der Jahreszeit, der verschiedenen Bedeckung des Bodens etc. konnte Fränkel nicht finden, trotzdem die Bodentemperatur beispielsweise in 1,5 m Tiefe zwischen 3,5^0 im März, und 14^0 im August und September, oder in 3 m Tiefe zwischen 8^0 im März und 13^0 im September und October schwankte. Auffallend war der constante rapide Abfall im Bakteriengehalt; in etwa 1,25 m Tiefe verminderte sich die Keimzahl oft plötzlich und unvermittelt auf den hundertsten Theil und schon bei $1^1/_2$ m war der Boden in einzelnen Fällen völlig keimfrei.

Anaerobiotische, d. h. bei Luftabschluss wachsende Bakterien waren in den tieferen Schichten so gut wie gar nicht vorhanden.

---

[1]) Die gewachsenen Colonien waren nicht zu zählen, da durch die den Leim zerlegenden Bakterien die Gelatine vollständig verflüssigt worden war.

Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung des Untergrundes in der Stadt Berlin. Selbst da, wo das Erdreich schon mehr als 250 Jahre bebaut gewesen war, fanden sich Bakterien in den tieferen Bodenschichten nur relativ selten.

7. August 1885 [1] Tiefe in Metern	Colonien pro Cubikcentimeter	6. April 1886 [2] Tiefe in Metern	Colonien pro Cubikcentimeter
Oberfläche	160 000	1	100 000
0,5	40 000	1,5	180 000
1	10 000	2	65 000
2	6 000	2,5	470 000
3	600	3	34 000
		3,5	0

In dem hygienischen Institut zu Jena sind unter unserer Leitung von Dr. Reimers eine Anzahl noch nicht veröffentlichter Untersuchungen über die Bakterienzahl des kalk- und lehmhaltigen Bodens von Jena angestellt, von welchen wir hier einige zum Abdruck bringen:

Versuch VIII: Hofraum. Direct unter der Oberfläche eine ungefähr 15 cm dicke, schwarze, fade riechende Schicht (grösstentheils Kaffeesatz), darunter fester Lehm.		Versuch X: Ackerland. Bis zu 20 cm Humus; bis 1 m grober Kies mit Kalk; bis 3 m fester Lehm; bei 4—4,2 m sandiger feuchter Lehm.		Versuch XVIII: Strasse. Bis 0,5 m Strassenschmutz und Schutt, dann (fast chemisch reiner) feuchter Kalktuff.	
Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.
Schwarze Schicht	1 232 000	Oberfläche	Gelatine verflüssigt	Oberfläche	432 400
1	158 000	1	81 900	1	760
1,6	360	2	400	2	14 000
		3	120	3	100
		4	0		

[1]) Centrum der Stadt. Bis zu 0,5 m sehr stark verunreinigte schwarze Erde, bis 1,5 m grauer mit Bauschutt durchsetzter Mischboden, in 2 m der gewachsene, weisse, feinkörnige Sand.

[2]) Ecke der Friedrich- und Charlottenstrasse. Bis zu 1,75 m alter Bauschutt, von 1,75 bis 2,50 m grauer Sand, von 2,50 m an reiner, weisser Sand.

Versuch XIX: Strasse. Bis 0,5 m Schutt, Scherben, Holz, Kohlen u. s. w.; bis 2 m bräunlich lehmige Schicht mit Steinen; von da ab grüner, fester Mergel.		Versuch XV: Grab-Jena. In 35jährigem Wechsel bereits fünfmal benutztes Gräber-Terrain. Festes, lehmiges Erdreich mit Holzstücken, kl. Knochenstücken u. Steinen untermischt.		Vers. XII: Grab-Camsdorf. In 25jähr. Wechsel fünfmal zur Beerdigung benutztes Terrain. Bis 1,5 m schwarze Erde; bis 2,5 m feiner Sand, dann grober Kies, Grabtiefe 1,5 m; hohes Grundwasser steigt bis über die Grabsohle.	
Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.	Tiefe in Metern	Keime im Cubikcent.
Oberfläche	319 000	Oberfläche	1 890 000	Oberfläche	1 080 000
1,5	681 000	1	460 000	1	549 000
2,5	410	1,6 (Sargboden)	170 300	1,5 (Sargboden)	170 000
3,5	0	2	50 000	2	11 000
				2,5 (Grundwasser)	27 000

Es zeigt sich hiernach für den lockeren, sandigen Boden Berlins und den festen, lehm- und kalkhaltigen Boden Jenas dasselbe Resultat: grosser Keimreichthum der oberen Schichten, rapider Abfall in den mittleren Lagen und schon in wenigen Metern Tiefe Keimfreiheit. Dabei ist es für die unteren Schichten des Jenenser Bodens belanglos, ob eine starke Verschmutzung der oberen Bodenschichten stattgefunden hat oder nicht; dieses geht deutlich aus den Versuchen VIII und XIX hervor. Bei Versuch VIII sind die Proben an einer Stelle entnommen, auf welche Jahre hindurch die Küchenabwässer ausgegossen sind; bei Versuch XIX entstammen die Proben einem Ort, welcher, ausserhalb der alten Festungsmauer gelegen, zur Ablagerung des Müll u. s. w. gedient hat. Die Kirchhofsversuche in Jena zeigen, dass entgegen den Beobachtungen in Greifswald die Bakterienzahl auf der Grabsohle nicht immer eine hohe ist, sie zeigen aber andererseits, dass die Mikroorganismen, wenn genügendes Nährmaterial vorhanden ist, sich 35 Jahre in 2 m Tiefe im Boden zu halten vermögen.

Auffällig ist das Ansteigen der Keimzahl in dem Grundwasser des Camsdorfer Friedhofes; diese Erscheinung war bei den vier dort angestellten Versuchen constant.

Wenn nun auch bei so verschiedenen Bodenarten, wie Sand, Thon mit Kalk, schon in geringer Tiefe die Bakterien fehlen, so soll man sich doch hüten, diesen Befund direct auf alle Bodenarten

zu übertragen. Ebenso wie nur eine grosse Zahl von Wasseruntersuchungen über gewisse Beziehungen der Bakterien zum Wasser Aufklärung gegeben hat, werden auch viele Beobachtungen erforderlich sein, um festzustellen, ob überhaupt und unter welchen Bedingungen der Boden in der Tiefe keimfrei ist.

Im Uebrigen würde es für die hier in erster Linie in Betracht kommenden Beziehungen des Wassers zum Boden gleichgültig sein, ob das Erdreich in seinen tieferen Schichten vereinzelte Bakterien enthält oder nicht, sofern diese nicht pathogen sind und sich von den in den oberen Erdschichten befindlichen leicht und sicher unterscheiden lassen.

Dass aber auch in grösseren Bodentiefen Spaltpilze sich finden können, zeigt eine Beobachtung aus Wiesbaden.

v. Malapert-Neufville entnahm Wasserproben aus dem über 1000 m in den Berg getriebenen Münzbergstollen und fand darin 3 bis 2 bis 0 Colonien pro Cubikcentimeter. Er würde dieses Wasser für keimfrei erklärt haben, wenn ihm nicht eine besondere, bis dahin anscheinend noch nicht beobachtete Bakterienart aufgestossen wäre, welche er als Fadenbakterie A bezeichnet hat.

Es ist möglich, dass ausser der obigen Fadenbakterie und der *Crenothrix* noch einige andere Bakterienarten in der Tiefe des Bodens ihre Existenzbedingungen finden.

Angaben über bakterienfreies Brunnenwasser macht Becker in Gotha, welcher von 53 Brunnen 3, Bokorny in Kaiserslautern, welcher von 78 Brunnen 28, und Egger in Mainz, welcher von 64 Brunnen 4 als keimfrei erkannte [1]). Wichtig sind ferner die Angaben von Freimuth. Derselbe constatirte zeitweilige Keimfreiheit des Prangenauer Wassers. Libbertz führte denselben Nachweis für das Frankfurter Leitungswasser, Grandhomme für das Wasser des „Warmbrunnens“ in Soden, Buchner für das Giesinger Quellwasser, aus welchem 0 bis 5 Colonien pro Cubikcentimeter wuchsen.

Als Grund der Pilzfreiheit muss in erster Linie die Filtration durch den Boden angesehen werden. Was diese zu leisten vermag, zeigen klar die Ergebnisse der Sandfiltration, wie solche bei den modernen Wasserversorgungsanlagen angewendet zu werden pflegt.

Ehe wir auf die Theorie der Filtration eingehen, wollen wir einige Resultate gut angelegter und sorgfältig in Betrieb gehaltener Anlagen vorführen, um zu zeigen, wie das auf die Filter

---

[1]) Es waren aus 1 ccm der betreffenden Wässer 0 bis 5 Colonien gewachsen. Man darf bis zu 6 Colonien als Verunreinigungen ansehen, welche bei den verschiedenen Manipulationen auf oder in die Gelatine gelangt sind.

gebrachte Wasser in seinem Keimgehalt von dem aus dem Filter ablaufenden Wasser abweicht.

Lehrreich sind in dieser Beziehung die Reihen von Werthen, welche Wolffhügel bei einer systematischen Untersuchung des Wassers der Berliner Wasserwerke ermittelt hat:

Wirkung des Tegeler Filters Nr. IX.

Datum	Keimzahl im unfiltrirten Wasser	Keimzahl im filtrirten Wasser	Datum	Keimzahl im unfiltrirten Wasser	Keimzahl im filtrirten Wasser
Septbr. 30.	5760	168	October 15.	728	26
October 1.	1344	82	" 16.	301	23
" 2.	1336	76	" 17.	742	28
" 3.	1925	60	" 18.	3728	24
" 4.	1799	41	" 19.	595	13
" 5.	3508	21	" 20.	638	62
" 6.	2163	15	" 21.	8113	141
" 7.	696	12	" 22.	344	13
" 8.	910	19	" 23.	346	70
" 9.	976	19	" 24.	235	22
" 10.	1048	26	" 25.	1272	35
" 11.	1656	19	" 26.	304	22
" 12.	1064	12	" 27.	378	?
" 13.	1530	18	" 28.	82	15
" 14.	1533	9	" 29.	280	34

Mittelwerthe der Wirkung der Sandfiltration auf das Spreewasser und Tegelerseewasser.

Monat	Spreewasser				Tegelerseewasser			
	Tempe-ratur	Keimzahl unfiltrirt	Tempe-ratur	Keimzahl filtrirt	Tempe-ratur	Keimzahl unfiltrirt	Tempe-ratur	Keimzahl filtrirt
1884: Juli .	21,9	1064	21,3	265	21,3	550	21,3	121
August . .	20,7	1440	20,2	277	20,7	169	21,1	35
September .	17,5	2496	17,9	63	17,2	167	17,3	38
October . .	10,3	3251	10,3	21	13,7	804	11,9	57
November .	4,6	3466	5,1	27	5,6	179	6,7	52
December .	2,6	811	3,0	57	2,7	406	3,5	59
1885: Januar	0,9	864	1,0	39	0,9	239	1,9	45
Februar . .	2,3	685	2,4	98	1,1	570	2,7	14
März . . .	3,0	1843	3,2	116	2,9	890	4,0	45
April . . .	10,9	1698	11,4	43	9,5	127	9,3	24
Mai	13,7	381	14,0	30	13,3	397	13,3	14
Juni	19,7	6010	20,0	38	20,2	285	20,2	74

Die Resultate der Filtration von Juni 1885 bis April 1886 sind in der Tabelle S. 446 und 447 als Einzelangaben enthalten.

Einige andere, von Einzelbeobachtungen herrührende Zahlen liegen aus London[1]) vor.

Art des Wassers:	Keimzahl im Cubikcentimeter								
	Januar	Februar	März	Mai	Juni		September	22. Octbr.	16. Novbr.
Thames waterworks of:									
Chelsea	8	23	10	14	22	81	13	34	3
W. Middlesex	2	16	7	3	—	26	2	2	5
Southwark	13	26	246	24	—	47	18	24	32
Grand Junction	382	57	28	3	21	18	43	40	40
Lambeth	10	5	69	30	—	38	103	26	26
Lea river works:									
New River	7	7	95	3	—	27	3	2	11
East London	25	39	17	121	—	22	29	53	14
Deep wells:									
Kent (well at Deptford) . .	—	—	—	—	6	—	—	6	8
Kent (Supply)	10	41	9	20	26	—	14	18	—

Die Colonienzahl des Wassers aus dem Lea-Fluss bei Chingford Mill betrug für November 954, zur selben Zeit war die Keimzahl der Themse bei Hampton an den Entnahmestellen 1886.

Gehalt an Mikroorganismen im unfiltrirten und durch Sand filtrirten Oderwasser zu Stettin[2]).

Keimzahl im Cubikcentimeter am:	Oderwasser (in der Stadt entnommen)	Leitungswasser (einer Ausflussstelle in der Stadt entnommen)
8. October 1884	15 000	500
22. „ 1884	10 330	150
18. Mai 1885	4 500	140
9. Juni 1885	10 800	585
9. „ 1885	13 400	450
19. September 1885	11 700	240
10. November 1885	5 240	540

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industry Dec. 29. 1885. New aspects of filtration and other methods of water treatment, the gelatine process of water examination, by Percy Frankland.

[2]) Ueber einige Wasserfiltrirapparate von Corpsstabsapotheker Dr. Link, Stettin. Archiv d. Pharmacie, Bd. 24, Heft 4, 1886.

Das für die Leitung erforderliche Oderwasser wird oberhalb der Stadt aus der Oder geschöpft.

Katz[1]) bringt eine Reihe von Zahlen über die Mikroorganismen der Wasserversorgung von Sidney; die Proben sind in der kalten trocknen Jahreszeit einem Auslasshahn des Laboratoriums der Linean-Hall entnommen und enthielten am:

1886	bei einer Temperatur von °C.	Keime im Cubikcentimeter	1886	bei einer Temperatur von °C.	Keime im Cubikcentimeter
14./7.	—	167	23./8.	10,5	120
19./7.	—	140	28./8.	12,2	35
29./7.	10,5	69	2./9.	12,7	23
4./8.	10,5	2000	7./9.	15,5	160
8./8.	11,1	1960	10./9.	13,8	38
13./8.	11,7	500	16./9.	15,0	107
18./8.	10,7	520	21./9.	13,8	51

Koch[2]) und seine Begleiter untersuchten das Hooglywasser an der Pumpstation der Wasserwerke von Calcutta. In demselben waren 250 000 entwickelungsfähige Keime vorhanden, in einem Absatzbassin fanden sich 20 000, in einem anderen mit Algen stark bewachsenen Reservoir 100 000. Das aus dem ersteren Bassin mittelst Sandfiltration gewonnene Wasser hatte nur noch 15, das aus letzterem gewonnene nur noch 250 Keime im Cubikcentimeter. Wahrscheinlich, so wird angegeben, würden die letztgenannten Zahlen noch niedriger ausgefallen sein, wenn die Untersuchung unmittelbar nach der Entnahme hätte in Angriff genommen werden können.

Die Sandfilter, welche hier erwähnt sind, bestehen in ihren unteren Partien aus etwa faustdicken Steinen, dann folgt nach oben hin eine Lage kleinerer Steine, dann grober Kies und feiner Kies, darauf liegt grober Sand in 5 cm dicker Lage, und auf diesem als oberste Schicht eine gegen 60 cm starke Lage feinen Sandes. Das zu filtrirende Wasser durchdringt die Schichten von oben nach

---

1) Notes on the bacteriologieal examination of Water from the Sidney supply. Proceedings of the Linean Society of New South-Wales. Ser. II, Vol. I, Part III, Nov. 1886, p. 907.

2) Bericht der zur Erforschung der Cholera entsandten Commission. S. 201.

unten. Soll ein Filter in Benutzung gezogen werden, so wird es zuerst von unten her bis einige Centimeter über der obersten Sandschicht mit reinem Wasser gefüllt, sodann lässt man von oben her langsam das unreine Wasser zufliessen.

Letzteres bleibt mindestens 24 Stunden auf dem Filter stehen, damit sich die Sinkstoffe auf der obersten Lage des Sandes als dünne, sehr feinporige Schicht niederlassen. Erst wenn diese Schicht sich gebildet hat, lässt man das Wasser mit einer Schnelligkeit, die gewöhnlich 100 bis 125 mm pro Stunde nicht übersteigt, durch das Filter dringen. Hierbei nimmt die Schlammschicht an Stärke und Dichtigkeit zu, ja sie wird so undurchlässig, dass die Menge des filtrirten Wassers oft schon nach wenigen Tagen sehr erheblich abnimmt. Man muss dann, da man nicht gern über einen Druck von 75 mm Wasser hinausgeht, die Schlammlage entfernen.

Es wird angenommen, dass die Schlammschicht das eigentliche Filtrirende sei. Gerade so, wie die Steine als Unterlage für den Kies und dieser für den Sand dient, so soll der Sand weiter nichts als ein Substrat für jene Schlammdecke bilden und in ihr sollen die Bakterien abgefangen werden.

Wenn auch diese Ansicht sich im Allgemeinen als richtig erwiesen hat, so muss dieselbe doch nach den Untersuchungen Piefke's in etwas modificirt werden. Piefke[1]) construirte sich ein kleines Filter, füllte es mit sterilisirtem Sand und setzte es in der gewöhnlichen Weise in Betrieb; es zeigte sich, dass die Filterwirkung, was die Keimdichtigkeit anging, unter Null war, dass sich im Filtrat oft mehr Bakterien als in dem zu filtrirenden Wasser vorfanden:

Datum	Colonien vor der Filtration	Colonien nach der Filtration
am 2. Tage	13 500	97 900
„ 4. „	11 700	35 300
„ 6. „	13 860	205 000
„ 8. „	5 110	37 820
„ 10. „	3 120	17 825
„ 12. „	1 320	29 900
„ 16. „	1 803	4 928
„ 18. „	3 154	2 555
„ 22. „	1 120	2 356

[1]) Die Principien der Reinwassergewinnung vermittelst Filtration. Springer, Berlin 1887.

Ist ein Filter längere Zeit im Gebrauch gewesen, so liegen die eigentlichen Schmutzstoffe auf der obersten Schicht. Der Sand hat in 1 höchstens 2 cm Tiefe seine ursprüngliche Farbe behalten, jedoch an „Schärfe“ verloren und fühlt sich bis unten hin „schleimig“ an. Das Mikroskop erweist, dass dieser Schleim zum grössten Theil aus Bakterien besteht, und die Cultur zeigt, dass Mikroorganismen in grosser Zahl die sämmtlichen Schichten des Filters bevölkern. In einem Kilo Sand der Stralauer Filter befanden sich an der Filteroberfläche 5028 Millionen Bakterien, etwa 2 cm tiefer 734 Millionen, in 10 cm 190 Millionen, in 20 cm 150 Millionen, in 30 cm 92 Millionen und in dem feinen Kies unter der Sandschicht noch 68 Millionen. Diese von Piefke erbrachten Zahlen im Verein mit den Ergebnissen der mit sterilisirtem Sand angestellten Versuche beweisen, dass die oberste Schlammschicht einen sehr grossen Einfluss hat, dass aber zu einer guten Filtration auch die Anwesenheit von Mikroorganismen im Sand selbst erforderlich ist.

Wird ein Filter in Betrieb gesetzt, so finden sich darin bereits Bakterien oder sie gelangen mit dem Filterwasser hinein. Ein Theil derselben wird durchgerissen, ein anderer Theil bleibt im Sand und vermehrt sich dort, wie aus dem Versuch mit dem sterilisirten Filter folgt. Die Bakterien legen sich den Sandkörnchen an und bewirken die erwähnte Verschleimung des Filters. Die festhaftenden Bakterien, welche besonders in den oberflächlichsten Schichten sich befinden, dienen dann als eben so viele „Aufhängepunkte“ für diejenigen Mikroorganismen, welche nicht in der „Schlammschicht“ liegen geblieben sind. Man darf aber nicht annehmen, dass die Bakterien, welche sich im Sand finden, so zahlreich seien, dass sie die einzelnen Poren mit „Bakterienhäuten“ auszukleiden vermöchten, dazu sind ihrer viel zu wenig vorhanden. Piefke fand in 1 kg des oberflächlichsten Sandes einschliesslich der Schleimschicht 5026 Millionen Mikroorganismen. Rechnet man das Kilo Sand nach den Bestimmungen von Renk, Hofmann und Anderen zu etwa 666 ccm, so finden sich im Cubikcentimeter gegen $7^1/_2$ Millionen Keime. Die Körnchen eines Cubikmeters Sand von der Korngrösse, wie er für die Filteranlagen verwendet wird, haben nach Hofmann eine Oberfläche von 6000 bis 9000, im Durchschnitt von 7500 qm. 1 ccm Sand bietet daher eine Oberfläche von 75 qcm dar. Rechnen wir ferner die Hälfte dieser Flächen als Berührungsflächen, so bleiben immerhin noch $37^1/_2$ qcm übrig, für welche $7^1/_2$ Millionen Bakterien disponibel sind; das heisst, es kommen auf 1 qcm Fläche in den obersten Schichten 200 000 Bakterien. Wenn jeder Mikroorganismus ein Mikron lang

und ein Mikron breit ist, so würden die 200000 Bakterien, sofern eine neben der anderen, keine über der anderen liegt, eine Fläche von $^2/_{10}$ qmm ausfüllen, d. h. es würde von dem ganzen zur Verfügung stehenden Raum nur $^1/_{500}$ mit Bakterien bedeckt sein.

Man darf wohl annehmen, dass die obersten 1 bis 3 mm dicken Schichten des Filters keimreicher sind, als wir angenommen haben; denn die 5026 Millionen Bakterien stellen den Durchschnittswerth für die obersten 20 bis 30 mm Sand dar, aber sie enthalten zugleich die Mikroorganismen der Schlammschicht, welche als die keimreichste betrachtet werden muss. In den unteren Sandschichten ist dafür aber der Keimgehalt und dem entsprechend der von Bakterien bedeckte Raum viel geringer. Von einer Auskleidung der Poren mit lebenden normalen Mikroorganismen kann daher keine Rede sein.

Andererseits findet sich aber die „Verschleimung" auch in den unteren Filterschichten und ist sogar durch den Tastsinn wahrzunehmen. Eine ähnliche Schleimschicht zeigt sich schon dem unbewaffneten Auge auf den Chamberland'schen Thonfiltern; sie erreicht dort oft eine Dicke von 1 mm und darüber.

Möglicherweise entsteht die Schleimschicht dadurch, dass ein Theil der mit dem Wasserstrom niedergehenden und die Schlammschicht bildenden Substanzen von den Mikroorganismen zerlegt und in eine schleimige Substanz übergeführt wird, welche sich in dem Sand ablagert; auch können die Mikroorganismen selbst, was wahrscheinlicher ist, die Erscheinung dadurch bewirken, dass der obere Theil der Zellhaut unter der Einwirkung des stets von Neuem andrängenden Wassers in eine Schleimhülle von relativ grossem Umfange verwandelt wird. Ferner ist es denkbar, dass die Mikroorganismen im Filter nicht lange lebendig bleiben, dass sie sich zwar vermehren, aber nach der Vermehrung bald absterben und nach dem Tode nicht direct fortgerissen werden, sondern zu schleimigen Massen aufquellen.

Die Schleimbildung, welche hier erwähnt wird, ist von Schottelius[1]) für den lebenden und abgestorbenen *Mikrokokkus prodigiosus* nachgewiesen worden.

Ob eine dieser Annahmen, event. welche die richtige ist, muss die Zukunft lehren. Jedenfalls ist die „Verschleimung" des Filters insofern günstig, als sie bewirkt, dass die Bakterien, welche die oberste Schlammschicht passirt haben, im Filter selbst abgefangen werden.

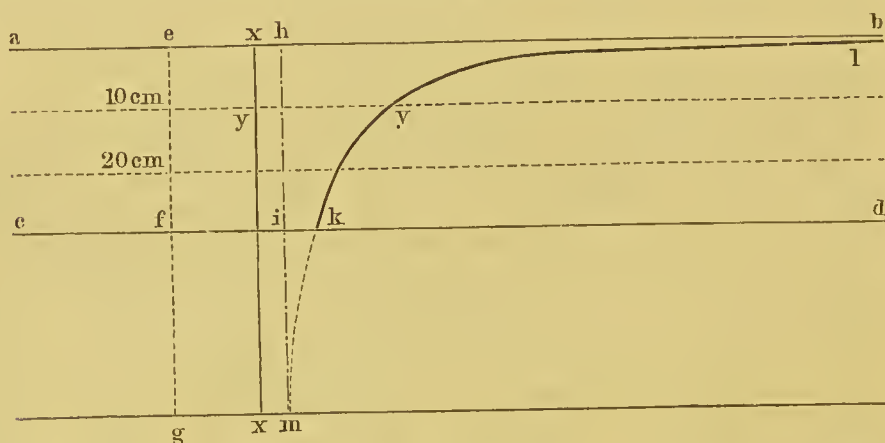
---

[1]) Biologische Untersuchungen über den *Mikrokkokus prodigiosus*. Festschrift für A. v. Kölliker, Leipzig 1887.

Bezüglich der Vertheilung der Organismen in dem Sande giebt Piefke folgendes Diagramm (Fig. 26).

„In dieser Figur bedeuten die Linien *ab* und *cd* die obere und die untere Begrenzung einer im Filterbassin liegenden Sandschicht von der Dicke *ef* (= 300 mm). Denkt man sich über einer mit *ef* parallelen Linie *xx* als Abscissenaxe die allen Zonen innewohnenden Mengen niederer Organismen entsprechend den vorstehend angeführten Ermittelungen durch die Ordinaten *yy* ausgedrückt, so erhält man bei Verbindung von deren Endpunkten für frisch eingefülltes, direct von der Sandwäsche zugeführtes Material, welches immer noch 60 Millionen Keime pro Kilo enthält, die gerade Linie *hi*, für längere Zeit schon gebrauchtes aber die Curve *kl*, welche, wenn die Schicht die Dicke *eg* (= 600 mm) hätte, nach unten die punktirte Fortsetzung *km* erhalten würde. Angesichts

Fig. 26.



dieses Bildes ist es nicht mehr befremdend, dass ein mit frischem Sande zubereitetes Filter zuerst sehr unvollkommen arbeitet. Es ist auch sofort einleuchtend, dass die particuläre Insufficienz nicht eher ihr Ende erreicht, als bis der Uebergang aus dem durch die Linie *hi* charakterisirten Anfangszustande in einen der Curve *kyl* annähernd entsprechenden Zustand stattgefunden hat; die dazu erforderliche Zeit beträgt für ein Stralauer Filter ca. 14 Tage.“

In der ersten Zeit des Betriebes werden die Mikroorganismen durch das Sandfilter hindurchgehen; die später auf das Filter gebrachten Bakterien bleiben indessen in der Schlammschicht liegen oder werden in den oberen schleimigen Lagen des Sandes abgefangen. Die Mikroben, welche dann im Filtrat auftreten, gehören den unteren Theilen des Filters, den Kies- und Steinschichten oder den untersten Lagen des Sandes an. Werden die in den unteren Partien des Sandes bereits vorhanden gewesenen Mikro-

organismen losgespült, so gelangen sie in die weiten Porencanäle des Kieses, durch welche sie ungehindert durchfliessen können, ohne an Schleimmassen haften zu bleiben. Losgerissen werden die Keime durch einen zu schnell durch das Filter dringenden Wasserstrom, und noch mehr durch Druckschwankungen; je grösser diese Momente sind, um so grösser ist der Keimreichthum des Filtrats.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wird dadurch erhärtet, dass es bezüglich des Bakteriengehalts des Filtrats vollständig gleichgültig ist, ob das zu filtrirende Wasser 1000 oder 100 000 Mikroorganismen im Cubikcentimeter enthält; das ablaufende Wasser führt stets die gleiche Keimzahl. Aendert man aber den Druck, d. h. die Filtrationsschnelligkeit, so kann man willkürlich den Keimgehalt des Filtrats ändern. Piefke setzte bei einem Stralauer Filter die Durchgangsschnelligkeit von 100 auf 30 mm pro Stunde herab und verminderte dadurch den Keimgehalt, welcher vorher zwischen 60 bis 100 geschwankt hatte, auf 10 bis 15 im Cubikcentimeter Wasser. Das zur Filtration verwendete Wasser war in beiden Fällen derselben Bezugsquelle entnommen.

Wird das zuerst durchlaufende Wasser eines neu in Betrieb gesetzten Filters nicht benutzt, sondern wartet man, bis sich eine dem Druck entsprechende, gleichbleibende Zahl von Bakterien im Filtrat zeigt, so gelingt es, von diesem Zeitpunkt ab die sämmtlichen auf das Filter gebrachten Keime zurückzuhalten.

Die besonders in England gebräuchliche Ausdrucksweise, die Leistung eines Filters in Procenten anzugeben, können wir somit nicht als richtig anerkennen. Man darf nicht sagen: da 1000 Bakterien pro Cubikcentimeter auf das Filter gebracht sind und im Filtrat 100 gefunden werden, so sind 900, d. h. 90 Proc., zurückgehalten. Das Filter hat — sofern es regelrecht arbeitet — 100 Proc. Keime zurückgehalten; die im Filtrat auftretenden Bakterien sind ganz andere als diejenigen, welche auf das Filter gebracht wurden.

Wenn wegen ungenügender quantitativer Leistung die oberste Schicht, d. h. die eigentliche Schlammschicht, und die keimreichsten obersten Sandlagen bis etwa zu 2 cm Dicke entfernt sind, wird es erst einer kurzen Ruhe des mit unreinem Wasser beschickten Filters und eines sehr vorsichtigen Beginnes der Filtration bedürfen, um zu verhüten, dass nicht durch das, man könnte sagen, „wunde“ Filter einzelne Bakterien hindurchgerissen werden. Bei der grossen Menge der sich absetzenden Mikroben, der Dichtheit der feinen Schlammschicht und dem bereits bestehenden Keim-

reichthum der obersten Sandlagen genügt eine kurze Zeit — für die Tegeler Anlagen 24 Stunden —, um das Filter wieder keimdicht zu machen, die erzeugte oberflächliche Wunde, die Erosion, verheilen zu lassen.

Die künstliche Filtration zeigt uns somit, dass Bakterien, auf eine keimhaltige Sandschicht übertragen, auf dieser Schicht oder in den oberen Zonen derselben zurückgehalten werden; sie zeigt ferner, dass aus den untersten Schichten des Filters Bakterien losgelöst und fortgeschwemmt werden können.

Ueberträgt man diese Erfahrungen auf die Bodenverhältnisse, so muss zugegeben werden, dass an vielen Stellen der Boden einem Filter gleicht. Er besteht aus kleinen Körnchen, in deren Zwischenräume anorganische und auch organische Trümmer hineingespült sind, welche die Poren ziemlich eng ausfüllen, somit gewissermaassen eine Schlammdecke darstellen. Ausserdem sind die oberen Theile des Bodens von Bakterien durchsetzt; allerdings kann auch in diesem Falle von einer Auskleidung der Capillaren mit Mikroorganismen nicht die Rede sein. Die höchste uns in der Literatur bekannt gewordene Zahl (Beumer) von 45 Millionen auf den Cubikcentimeter (wir sehen von einer anderen, ziemlich zweifellos irrigen Angabe ab) bedeckt, wenn wir die gleichen Verhältnisse wie bei der Sandfiltration und eine Aneinanderlagerung, nicht Aufeinanderlagerung der einzelnen Keime annehmen, $^1/_{83}$ des zur Verfügung stehenden Raumes.

Der Vermittler, der Ueberträger der Mikroorganismen im Boden, ist das Wasser, in ihm sind die Organismen suspendirt und mit ihm gehen sie in die Tiefe.

Es kommt also darauf an zu wissen, wie tief, bezw. wie rasch das Wasser in den Boden einsinkt und in welcher Zeit das Aufschlagwasser die grösseren Bodentiefen oder das Grundwasser erreicht. Die darüber bekannten Thatsachen verdanken wir Hofmann[1]).

Man kann nach Hofmann's Vorgang den Boden in zwei Classen eintheilen, in den „grobporigen" und „feinporigen". In dem ersteren finden sich weite Hohlräume nicht capillarer Natur und feine Hohlräume, Capillaren. Das Wasser geht die Wege, welche ihm am bequemsten sind, es wird also die weiten Canäle vorziehen und dem entsprechend rasch in die Tiefe niederfliessen.

---

[1]) Grundwasser und Bodenfeuchtigkeit. Archiv für Hygiene, Bd. I, S. 273. Ueber das Eindringen von Verunreinigungen in Boden und Grundwasser. Archiv für Hygiene, Bd. II, S. 145.

Hofmann konnte schon nach einem Tage eine Kochsalzlösung, welche auf reinen Sand von 0,5 bis 1 mm Korngrösse geschüttet war, in 1 m Tiefe nachweisen. Finden sich so weite Canäle, so müssen die Mikroorganismen gleichfalls in die unteren Bodenschichten dringen. Dieser grobporige Boden scheint jedoch in dicht bewohnten Gegenden nicht sehr häufig zu sein. Die Grösse der Poren richtet sich nach der Korngrösse und besonders nach der Art des Materials, welches die ursprünglich weiten Canäle ausfüllt. Da, wo weite Poren waren, ist das Wasser rasch in die Tiefe gesunken, es hat Stoffe aller Art mitgenommen und somit sich selbst allmählich den Weg verlegt. Je enger die Canäle werden, um so feineres Material wird abgefangen, bis zu den feinsten Thonpartikelchen herab, deren Durchmesser nicht einmal $^1/_{10}\,\mu$ gross ist, d. h. von denen 1000 nothwendig sind, um den Raum auszufüllen, welchen eine Bakterie einnimmt. Auf diese Weise wird ursprünglich grossporiger Boden in feinporigen umgewandelt und für letzteren sind die Verhältnisse ganz andere, soweit das Eindringen des Wassers in Frage kommt.

Bei dem Boden unterscheidet man drei Zonen: die Zone des capillaren Grundwassers, welche sich direct über dem Grundwasser befindet und deren capillare Hohlräume sämmtlich mit Wasser gefüllt sind, die Durchgangszone, d. h. den Bezirk, welcher zwischen den eben erwähnten und dem folgenden liegt und welcher einen bestimmten, der Grösse der Bodencapillaren entsprechenden Wassergehalt hat, und die Verdunstungszone, welche oberflächlich gelegen, bald fast wasserleer, bald mit Wasser gefüllt ist. Gelangt Wasser auf den Boden, so kann dasselbe nicht eher in die Durchgangszone übertreten, als bis die Capillaren der Verdunstungszone mit Wasser gefüllt sind.

Hat es längere Zeit nicht geregnet, so wird es sich häufig ereignen, dass das sämmtliche Wasser, welches die ersten Regen bringen, in der Verdunstungszone bleibt und nichts davon in die Durchgangszone übertritt. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass heftige Regengüsse zuweilen nur wenige Centimeter tief in die Erde eindringen. In solchen Fällen werden die Mikroorganismen gleichfalls nur wenige Centimeter tief verschleppt werden können.

Sinkt das Regenwasser in die Durchgangszone, so drückt es das unter ihm befindliche Wasser vor sich her; hierbei tritt so viel Wasser unten aus der Durchgangszone in das Grundwasser über, als oben aus der Verdunstungszone zufliesst. Um das in der Durchgangszone vorhandene Wasser vollständig verdrängen zu können, muss genau so viel Wasser von oben eindringen, als in den Capillaren

steht, als der Wassercapacität des Durchgangsterrains entspricht. Ist letztere 300 kg pro Cubikmeter, d. h. befinden sich in einem Cubikmeter Erde 300 kg Wasser, so müssen ebenso viele Liter Wasser oder ebenso viele Millimeter Regenhöhe auf einen Quadratmeter Boden fallen, um 1 m tief einzudringen.

Beträgt in einer Gegend, z. B. in Mitteldeutschland, die jährliche Regenhöhe 600 mm, so fallen auf den Quadratmeter 600 Liter Wasser. Enthält der Boden an einer Stelle 300, an einer anderen 200 Liter Wasser auf den Cubikmeter, so würde der zuerst gefallene Regen, wenn nichts abliefe, nichts verdunstete, höchstens 2 bezw. 3 m tief innerhalb eines Jahres eindringen. Rechnet man den Verlust durch Ablaufen und Verdunsten gering, zu $\frac{1}{3}$ des Ganzen, so würde das Regenwasser nur bis zu 1,3 bezw. 2 m in der angegebenen Zeit einsinken.

Diese Beispiele, welche sich auf die Hofmann'schen Beobachtungen stützen und Bedingungen voraussetzen, wie sie die Natur günstiger nur selten bieten dürfte, zeigen, wie wenig tief die chemischen Verunreinigungen und mit denselben die Mikroorganismen, auch wenn wir bezüglich der letzteren von der Bodenfiltration noch absehen, innerhalb langer Zeiträume in den Untergrund hinabsinken.

Der Werth der Bodenfiltration ist hoch anzuschlagen, denn dieselbe erfolgt unter ähnlich günstigen Bedingungen wie die Sandfiltration. Die feinen und feinsten Erdpartikel werden die Poren verstopfen und nur wenige Mikroorganismen hindurchlassen. Die in dem Boden vertheilten Bakteriencolonien werden die nicht abgefangenen Mikroorganismen zurückhalten. Ausserdem ermöglicht das sehr langsame Fliessen des Wassers, welches bei einer Jahresleistung von 2 m den $\frac{1}{438}$ Theil der Schnelligkeit im Filter (100 mm pro Stunde) beträgt, ein leichtes Niedersinken und Festhaften der Bakterien an den Wänden der Capillaren. Die sehr langsame Vorwärtsbewegung des Wassers in der Erde ist der Grund, wesshalb in den grösseren Tiefen unter 1 m, wo der Druck sich mehr ausgeglichen hat, Bakterien von ihrer Unterlage schwer losgerissen und fortgeführt werden.

Gelangen die Spaltpilze in grössere Tiefen, so sind daselbst die Bedingungen für die Erhaltung und Vermehrung derselben nicht günstig. Die Ernährungsverhältnisse werden mit zunehmender Tiefe schlechter, weil vor Allem die organischen Substanzen, sowohl die gelösten als auch die Reste organisirter Materie, seltener werden. Alsdann ist auch die Temperatur in den tieferen Bodenschichten eine niedrige, das Wachsthum beschränkende. Ferner ist

die Grundluft arm an Sauerstoff, reich an Kohlensäure, was um so mehr in Betracht kommt, als die anaerobiotischen Bakterien nach den Untersuchungen C. Fränkel's in der Tiefe des Bodens selten sind.

Ein Beweis dafür, dass die Organismen in den unteren Schichten thatsächlich schlechte Existenzbedingungen finden, ist von C. Fränkel erbracht. In frisch aus 3 bis 4 m Tiefe geholten Erdproben fanden sich nur wenige Mikroorganismen. Blieben die Proben einige Zeit an der Luft liegen, so trat sehr rasch eine starke Vermehrung der Bakterien ein.

Die unter Umständen auf die Erhaltung der Art gerichtete Sporenbildung scheint im Boden, sofern die unteren Lagen in Betracht kommen, beinahe vollständig zu fehlen. Jedenfalls konnte Fränkel fast sämmtliche Keime, welche aus 2 m Tiefe heraus befördert wurden, durch Erhitzen auf 80^0 abtödten.

Tritt in den tiefen Bodenlagen eine ausgiebige Vermehrung der Spaltpilze nicht ein, findet auch eine Sporenbildung nicht statt, so sind die dorthin verschleppten Mikroorganismen, auch wenn sie im Strome des Grundwassers nicht schnell durch eine feinporige Schicht abfiltrirt und festgehalten werden, dem Untergange geweiht, ihr Leben ist ein beschränktes und sie sind nicht geeignet, den Grundsatz ins Wanken zu bringen:

> „Die tieferen Bodenschichten und mit ihnen das tiefstehende Grundwasser sind, wenige Erdbakterien (*Crenothrix* etc.) ausgenommen, frei von Mikroorganismen."

Mit diesem Satz steht scheinbar der Befund im Widerspruch, dass in den meisten Quellen und Brunnen Bakterien vorhanden sind.

Die Hauptquelle für Mikroorganismen der erwähnten Wässer sind die keimreichen oberen Schichten des Bodens; überall dort, wo diese mit dem Wasser in Berührung kommen, muss ein Uebergang von Spaltpilzen in das Wasser statthaben.

Die Berührung selbst kann zweierlei Art sein. Die erste ist die folgende: das Grund- und Quellwasser steht unter den oberen, keimführenden Erdschichten und erhält durch weite Canäle von dort her Zuflüsse in kurzer Zeit und in unfiltrirtem Zustande. Derartige Canäle werden gebildet durch die die Capillarweite übersteigenden Zwischenräume zwischen den einzelnen Theilen des grobporigen Bodens, durch Spalten und Risse in den Schichten, durch die von Thieren gegrabenen Gänge und durch die mit undichten Wandungen versehenen Brunnenkessel selbst. Das Wasser fliesst naturgemäss dahin, wo es den geringsten Widerstand findet,

also nach den weiten, offenen Canälen. – Einen undicht gemauerten Brunnenkessel hat man sich vorzustellen als ein senkrecht in die Erde gestelltes Drainrohr, in welches das in den umgebenden oberen Bodenschichten befindliche Wasser hineinfliesst. Das Zuflussterrain hat die Gestalt eines oben weiten, unten engeren Trichters. Die Menge des aus den oberen Partien zufliessenden Wassers richtet sich nach der Menge des Aufschlagwassers und der Bodenart. Das Aufschlagwasser wird in der Umgebung von Brunnen durch das Ausgusswasser wesentlich erhöht. Daraus folgt, dass für guten Abfluss und möglichst dichten Bodenabschluss durch gute Pflasterung u. s. w. in der Nähe des Brunnens zu sorgen ist. Die Bodenart ist von Einfluss, da um so mehr keimhaltiges Wasser in den Brunnen gelangen kann, je mehr Wasser sich in der obersten Umgebung des Brunnens befindet.

Ausser von dem Boden können auch von Schmutzstätten her Bakterien in die Brunnen gelangen. Als derartige Schmutzstätten sind anzusehen: an der Erdoberfläche stehende Tümpel von Jauche, Waschwasser, Regenwasser, undichte Abortgruben, schlechte Canäle, Sickerlöcher u. s. w. Man findet bei Durchsicht der Angaben über den Keimgehalt der Brunnen oft die Notiz: „nahe bei einer Dunggrube etc.“ und relativ häufig ist dann die Bakterienzahl eine hohe. — Bei grobporigem Boden gelangen die Mikroorganismen leicht und rasch von der verunreinigten Stelle mit dem Sickerwasser in den Brunnen, bei feinporigem Boden werden sie jedoch bald zurückgehalten, wenn nicht kleine Rinnsale die Communication vermitteln. Man muss sich die Entstehung dieser Rinnen so denken, dass an der Brunnenseite, wo das aussickernde Wasser keinen Gegendruck mehr findet, Sand- und Erdtheilchen losgerissen werden. Alsdann findet ein langsames Abbröckeln in der Richtung zur Grube hin statt und so vertiefen sich allmählich diese Canäle. Durch Insecten und andere Thiere hergestellte Gänge können den Vorgang beschleunigen.

Einige Beispiele, bei welchen die Möglichkeit einer Brunnenverunreinigung in der soeben angedeuteten Weise nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen ist, erwähnt Moers aus Mühlheim. 3 m von einem durchschnittlich 24 000 Keime führenden Bach liegt ein Brunnen, in welchem constant bei neun, während der Monate April bis November ausgeführten Untersuchungen zwischen 5300 und 7200 Mikroorganismen gefunden wurden.

Der Brunnen vom Cöln-Mindener Bahnhof hatte ebenfalls durchschnittlich 6800 Bakterien; er ist in „allernächster Nähe der Kothgrube gelegen, sein Wasser sah trübe, bläulich opalescirend

aus". Ein dritter Brunnen mit durchschnittlich 3320 Bakterien im Cubikcentimeter liegt nur einen Fuss von der „Vorsenke", d. h. einem Schlammloche, in welchem die gröberen und schweren suspendirten Substanzen sich absetzen, bevor das Schmutzwasser in die Schlinggrube oder das Sickerloch abläuft.

Die übrigen untersuchten Brunnen Mühlheims führten durchschnittlich nur 80, 96, 178, 628, 1045, 1792, 162, 141 Mikroorganismen im Cubikcentimeter.

Auch Bokorny führt an, dass die vier öffentlichen Brunnen von Kaiserslautern, welche unzählige (d. h. über 100 000) Bakterien im Cubikcentimeter Wasser enthielten, dicht zusammen auf demselben verunreinigten Terrain liegen. Die übrigen Brunnen enthielten zwischen 0 und 2500 Spaltpilze.

Dass trotz grosser Nähe von Schmutzwasser ein solcher Zusammenhang nicht immer zu bestehen braucht, ist selbstredend; nichtsdestoweniger sind Schmutzanhäufungen in der Nähe eines Wassers für dasselbe gefährlich und sind dieselben daher gebührend zu beachten.

Die zweite Art der Berührung des Grundwassers mit den oberen Bodenschichten besteht darin, dass das Grundwasser bis in dieselben hineinragt. Hierbei müssen naturgemäss Bakterien in die Quellen, deren Wasser diese Schichten durchzieht und in die Brunnen, welche in sie gesenkt sind, übertreten.

Die Grenze, bis wohin die Bakterien in die Erde dringen, ist wahrscheinlich je nach der Bodenart verschieden. Das zur Zeit vorliegende Material gestattet ein sicheres Urtheil über diese Verhältnisse noch nicht. Angaben über die Brunnentiefe, den Wasserstand, die Art und Lagerung der Bodenschichten oberhalb der Wasserlinie u. s. w. sind von den wenigsten Forschern gemacht. In den Fällen aber, wo sie gemacht sind, gestatten sie, wenn auch keine Schlüsse, so doch Vermuthungen. Möglich ist es z. B., dass der grosse Keimreichthum der Flachbrunnen Belgards sich dadurch erklärt, dass das Grundwasser bis an oder bis in die keimführenden Schichten ragt. Das Grundwasser steht dort 10 Fuss, 3 m, unter der Erdoberfläche, die Brunnen sind durchschnittlich 12 Fuss gleich 4 m tief und durchsetzen Torflager. Nach den Beobachtungen von Beumer, Fränkel und uns kommen in 3 m Tiefe noch Bakterien vor, allerdings nur in geringer Zahl. Roth meint, die Herabminderung der Keimzahl von 130 000 auf 600, welche durch Abpumpen und Ausschöpfen eines Brunnens erzielt wurde, spreche gegen bakterienhaltiges Grundwasser. Dagegen lässt sich einwenden, dass 600 Keime nach dem Abpumpen in vielen Gegen-

den noch eine sehr hohe Zahl darstellen, dass in dem Belgarder Untergrund bei 10 bis 16 Fuss Tiefe vielleicht nur wenige Bakterien enthalten sind, und dass von diesen wenigen voraussichtlich nur ein geringer Theil losgerissen sein wird, weil das Grundwasser bei einem Brunnen, welcher ausgepumpt und ausgeschöpft werden kann, nur langsam zufliesst.

Andererseits ist nicht ausgeschlossen, dass aus dem Torflager keimhaltiges Wasser von der Seite her einsickert, dass also das Aufschlagwasser als bakterienhaltiges „Leckwasser" in die Brunnen hineintröpfelt, während unten vielleicht von weit her kommendes, keimfreies Grundwasser zufliesst.

Hiervon abgesehen, lässt sich weiter die Frage aufwerfen, ob nicht möglicherweise das mit Huminsubstanzen geschwängerte Wasser Belgards einen vorzüglichen Nährboden für die Mikroorganismen abgiebt, so dass die hohe Keimzahl auf einer starken Vermehrung der Spaltpilze in jenem Wasser beruht.

Im Kreise Höchst haben die Brunnen meistens eine Tiefe von 6 bis 8 m und darüber, Torfschichten finden sich daselbst nicht und die Keimzahl des Wassers ist allgemein eine niedrige. Für diesen Bezirk dürfen wir mit einiger Sicherheit annehmen, dass das Grundwasser bakterienfrei ist.

Die endgültige Aufklärung der soeben erörterten Verhältnisse muss weiteren Versuchen und Beobachtungen vorbehalten bleiben.

Wenn das Grundwasser im Allgemeinen keimfrei ist und die Brunnen nur aus den oberen Bodenlagen ihre Mikroorganismen erhalten, so ist erforderlich, die Brunnen bis zu grösserer Tiefe zu führen und sie bis unten hin wasserdicht zu construiren, so dass das Wasser nur von unten, d. h. hinreichend filtrirt, einzudringen vermag.

Die Forderung, „wasserdichte" Brunnen zu bauen, ist schon alt. Bereits im Jahre 1854 wurde sie von Hassal aus Anlass der letzten Choleraepidemie in London gestellt. Später wurde sie anlässlich der Einrichtung und Aufnahme der Tiefbrunnen und artesischen Brunnen wiederholt und in neuester Zeit von Plagge und Proskauer in energischer Weise befürwortet. Es wird Aufgabe der Technik sein, diesem gerechten Verlangen nachzukommen. Die Hygiene hat nur ein indirectes Interesse daran, ob die Brunnen aus Eisen oder aus Cement und Stein hergestellt, in Lehm gesetzt, oder auf andere Weise gefertigt werden, wenn nur ihrer Forderung des absoluten Abschliessens der Brunnen nach oben und nach der Seite hin Genüge gethan wird.

Trotz dieses Abschlusses dürfte es gleichwohl nur selten gelingen, ein völlig bakterienfreies Wasser zu erzielen. Bei dem Fassen der Quellen, bei dem Mauern der Brunnen, dem Setzen der Pumpen, kurz bei jeder Manipulation gelangen Mikroorganismen in das Wasser. Einige derselben werden bald absterben, andere jedoch werden am Leben bleiben und an Zahl zunehmen.

X.

Die Vermehrung der Bakterien im Wasser.

Impft man eine keimfreie Flüssigkeit, welche als Nährsubstrat dienen kann, z. B. neutral reagirende Fleischbrühe, mit geeigneten Bakterien, so vermehrt sich die Einsaat in sehr kurzer Zeit in erheblichem Maasse. Dasselbe tritt ein, wenn sterilisirtes Wasser durch einige Tropfen gewöhnlichen Wassers inficirt wird oder wenn Wasser sich selbst überlassen bleibt. Dass diese Vermehrung nicht auf dem Zerfall von Bakterienverbänden (*Zoogloeen*) in Einzelwesen beruht, erwies Bolton, indem er eine sehr geringe Menge Wasser in welchem sich nach Einimpfung einer Bakterienspur zahlreiche Mikroorganismen zeigten, nochmals in sterilisirtes Wasser übertrug. Wäre die hohe Zahl der Mikroorganismen nur in dem Zergehen der Zoogloeen begründet gewesen, so hätte sich die zweite Einsaat nicht vermehren dürfen. Gleichwohl war bereits nach zwei Tagen die Menge der Bakterien unzählbar. Bevor das Zählverfahren bekannt war, schätzte man die Vermehrung nach dem mikroskopischen Befund und nach dem makroskopischen Verhalten. Man controlirte durch das Mikroskop, ob die eingetretene Trübung durch Mikroorganismen bedingt war.

Seit Anwendung der Methoden von Koch und von Miquel lässt sich ein genauer Nachweis der Zunahme der Bakterien durch Zählung der aus einem Cubikcentimeter Wasser gewachsenen Colonien führen. Es liegen eine Menge von Zahlen vor, welche mit Hülfe des Plattenverfahrens gewonnen sind.

Wir brachten Mikroorganismen, welche aus Berliner Leitungswasser gezüchtet waren, in Erlenmeyer'sche Kölbchen mit

sterilisirtem Wasser gleicher Art und liessen die Kölbchen stehen, so dass die Luft unbehinderten Zutritt zu dem Wasser hatte. Die erhaltenen Resultate giebt die folgende Tabelle:

Art der Organismen	Zahl der eingesäeten Organismen	Zahl der Organismen nach Tagen					Temperatur
		2	4	9	10	14	
Rother Bacillus	3 200	27 000	—	—	—	—	20° C.
Weisser Kokkus . . .	5 000	—	220 000	237 000	—	296 000	12° C.
Grüner fluorescirender Bacillus .	11 000	—	—	—	900 000	—	5° C.
Grüner nicht fluorescirender Bacillus . . .	8 000	—	—	—	700 000	—	12° C.

Bolton arbeitete ebenfalls mit Reinculturen:

Zahl der Colonien pro 1 ccm von	Bei + 10°			Bei + 22°		
	sofort	nach 48 Stunden	nach 72 Stunden	sofort	nach 48 Stunden	nach 72 Stunden
Mikrokokk. aquatilis .	800 1 400	3 420 4 000	820 580	—	unzählig	unzählig
Bacillus erythrosporus, conc. Aufschwemmung	unzählig	60 000 64 600	—	unzählig	„	„
Bacillus erythrosporus, verd. Aufschwemmung	4 020 3 500	5 000 4 000	2 700 2 700	3 400 3 800	„	„
Bacillus erythrosporus, verd. Aufschwemmung	—	5 880 4 160	2 000 2 520	4 000 3 800	192 000	„

Zahl der Colonien pro 1 ccm von	Bei + 6°			
	sofort	nach 3 Tagen	nach 6 Tagen	nach 14 Tagen
Mikrokokkus aquatilis, Aufschwemmung	20	320 240	2000 2160	—
Bacill. erythrosporus, Aufschwemmung	20	—	80 80	11 400 10 200

Wolffhügel und Riedel bringen ähnliche Zahlen. Andere Beobachter benutzten nicht Reinculturen eines Pilzes, sondern Pilzgemische.

Frankland constatirte, dass in einem ungefähr 10° warmen Raume 1073 im Wasser enthaltene Keime in

6 Stunden zu 6 028
24 „ „ 7 262
48 „ „ 48 100

Colonien pro Cubikcentimeter auswuchsen.

Cramer (l. c. S. 91) fand, dass während des Octobers 10 000 im Limmatwasser enthaltene Spaltpilze sich in 24 Stunden auf 500 000 vervielfältigt hatten. Anfang November stieg innerhalb derselben Zeit in einer Probe die Zahl von 143 auf 12 500, in einer anderen gar von 57 auf 41 900. Derselbe Forscher füllte am 1. November einen sterilisirten Kolben mit Leitungswasser und entnahm von Zeit zu Zeit Proben.

Direct nach der Füllung betrug die Zahl der gewachsenen Colonien 143
nach 24 Stunden 12 457
„ 3 Tagen 328 543
„ 8 „ 233 452
„ 17 „ 17 436
„ 70 „ . . . . . . 2 500 pro Cubikcentimeter.

Leone[1]) constatirte im Münchener Mangfall-Leitungswasser durchschnittlich fünf Mikroorganismen pro Cubikcentimeter, welche sich entwickelten

[1]) Sui microorganismi delle acque potabili; loro vita nelle acque carboniche. Deutsch: Archiv f. Hygiene, 4. Bd., 2. Heft, 1886, S. 168.

in 24 Stunden zu	. .	100
„ 2 Tagen „	. .	10 500
„ 3 „ „	. .	67 000
„ 4 „ „	. .	315 000
„ 5 „ „	. .	mehr als $^1/_2$ Million

pro Cubikcentimeter.

Bolton führt folgende Zahlen an, welche Göttinger Wasser betreffen:

Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter.

Temperatur 22°.

Bezeichnung des Wassers	gleich nach der Entnahme	nach 24 bis 36 Stunden	nach 2 bis 4 Tagen	nach 5 bis 10 Tagen	nach 10 bis 20 Tagen	nach 20 bis 30 Tagen
Brunnen Nr. 1 . .	2860 3600	unzählig	—	—	—	—
„ „ 2 . .	2000 1900	—	54 000 52 440	—	—	—
„ „ 3 . .	4032 3916	—	—	75 000 75 000	—	—
„ „ 6 . .	1260 1720	18 660	27 600 24 640	35 000 4 000	—	4 600 4 800
„ „ 7 . .	52 60	220	200 280	600 610	—	—
„ „ 9 . .	4940 2360	—	80 000	—	8 960 7 360	—
„ „ 11 . .	2550	—	—	2 700 2 000	3 260	—
„ „ 13 . .	180 250	—	—	40 26	—	—
Quellwasser Nr. 1 . .	1300 1340	—	9 840 10 920	—	5 400 6 400	—
„ „ 2 . .	40	—	540 480	4 940 6 400	1 000 900	—

Ueber die Vermehrung bei 22° innerhalb der ersten Stunden nach der Entnahme des Wassers gewährt folgende Tabelle Aufschluss.

Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter.

Bezeichnung des Wassers	gleich nach der Entnahme	nach 3 Stunden	nach 6 Stunden	nach 12 Stunden	nach 24 Stunden
Brunnen Nr. 15	5 400 5 400	—	11 800 10 000	12 240 13 020	20 400 25 600
„ „ 16	5 800 5 000	—	15 400	52 640	76 800
Quellwasser Nr. 3 . . .	60	—	50	160	7 100
Teichwasser	160 240	—	—	3 600 3 800	16 000

Ein ähnliches Schwanken in der Vermehrung, wie es die beiden letzten Tabellen für verschiedene Wässer zeigen, beobachtete Heraeus auch bei dem Wasser ein und desselben Brunnens, welches in 6 Flaschen zu derselben Zeit und in demselben Raum bei einer Temperatur von 17 bis 20° C. gestanden und im Cubikcentimeter 250 Bakterien enthalten hatte.

Flasche	ergab	nach	Stunden	Keime
1.	„	„	23	5 000
1.	„	„	24	5 000
1.	„	„	45½	156 000
2.	„	„	21	4 000
2.	„	„	27	4 000
2.	„	„	28½	38 000
2.	„	„	31	65 000
2.	„	„	45½	275 000
3.	„	„	19	900
4.	„	„	17½	296
4.	„	„	40	63 000
5.	„	„	15½	369
5.	„	„	21½	30 000
5.	„	„	23	12 500
5.	„	„	25½	33 000
5.	„	„	40	84 000
6.	„	„	2	155
6.	„	„	3¼	140

Gleichfalls charakteristische Beispiele dafür, dass nicht immer eine Vermehrung der Mikroorganismen beim Stehen des Wassers eintritt, liefert Frankland[1]. Das Wasser der Themse und des Lea-Flusses enthielt bei einer Temperatur von 2 bezw. 3° C. 45 392 bezw. 39 307 Mikroorganismen. Nach fünf Tagen, während welcher das Wasser bei 20° C. gestanden hatte, verminderten sich die ersteren auf 35 790, vermehrten sich die letzteren auf 63 488. Bei einer anderen Untersuchung verminderten sich die bei 8° C. im Cubikcentimeter Themsewasser gefundenen 12 250 Bakterien bei zweitägigem Stehen auf 4386 und nach viertägigem Stehen auf 2018, während die unter denselben Bedingungen befindlichen 7300 Bakterien aus dem Lea auf 2148 bezw. 1286 sanken. Dagegen vermehrten sich die Mikroorganismen des filtrirten Themse- und Leawassers, wenn auch ungleichmässig und nicht sehr ausgiebig, so doch constant. In höherem Maasse nahm die Zahl der aus den Tiefbrunnen heraufbeförderten Spaltpilze zu.

Tiefbrunnen von Kent	1 Tag bei 20° C.	3 Tage bei 20° C.	16 Tage bei 20° C.
96	—	778 379	51 843
7	21	445 000	—

Die gleiche Beobachtung hat Miquel[2] gemacht.

Im Wasser der Seine vermehrten sich die ursprünglich darin enthaltenen Mikroorganismen innerhalb 24 Stunden bei 21,5° C. um das Zehn- bis Elffache, während die in dem klaren Wasser der Vanne befindlichen Bakterien unter genau denselben Bedingungen bis zum Fünfzigfachen zunahmen. Im Wasser des Canals de l'Ourcq sank die Bakterienzahl innerhalb des gleichen Zeitraumes von 3220 auf 1800.

Im Anschlusse hieran sei an den früher schon erwähnten Befund C. Fränkel's erinnert.

Fränkel constatirte, dass die Mikroorganismen in den oberen Schichten des Erdbodens sich nicht oder nur wenig vermehrten, wenn die Erdproben bei Zimmertemperatur liegen blieben, dass

---

[1]) Frankland, On the multiplication of Microorganisms. Proceedings of the Royal society 1886, p. 328.

[2]) Instructions relatives à l'analyse micrographique des eaux. Revue d'hygiène 1887, p. 731.

jedoch in den Proben aus den tieferen Schichten unter gleichen Bedingungen eine starke Zunahme stattfand.

Von einem aus reinem, weissem Sande bestehenden Boden in der Umgebung Potsdams wurden am 12. Juni 1886 Proben entnommen und bei Zimmertemperatur aufgehoben; die darin zu verschiedenen Zeiten gefundenen Bakterienmengen ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Tiefe in Metern	12./6.	13./6.	14./6.	15./6.	20./7.	5./10.
Oberfläche	2200	2 300	2 800	2 200	1650	1320
½	1630	1 420	1 830	1 620	1100	530
1	40	180	160	3 200	1300	580
1½	40	11 600	63 000	24 000	150	120
2	12	3 400	3 200	1 640	1200	12
2½	14	14	24	320	0	0
3	2	0	0	4	0	0
3½	16	380	40 000	12 000	0	0
4	3	120	23 000	25 000	380	0
4½	4	2 200	1 630	28 000	1320	13

Während somit gewöhnlich eine starke Vermehrung der Keime im Wasser und Boden eintritt, hält sich die Keimzahl in einigen Fällen, wie die Beispiele zeigen, auf der gleichen Höhe, in anderen geht sie sogar zurück. Die beiden letzteren Erscheinungen werden hauptsächlich bei denjenigen Wässern beobachtet, welche als hochgradig verunreinigt gelten, während die stärkste Vermehrung sich in den reineren Wässern zeigt.

Diese Thatsache wird in verschiedener Weise erklärt; alle Forscher stimmen aber darin überein, dass die starke Vermehrung in der "Neuheit", dem "Unberührtsein" des den Bakterien zur Verfügung gestellten Materials beruhe. Der Begriff der "Neuheit" wird jedoch verschieden aufgefasst.

Die Einen meinen, in dem Quellwasser etc. finden sich die Substanzen noch unberührt vor, welche den Organismen zur Nahrung dienen, in dem Flusswasser seien dieselben bereits verbraucht; die Anderen nehmen an, dass die Ausscheidungsproducte der Bakterien in den "ausgenutzten" Wässern das Wachsthum beeinträchtigen, während in den nicht ausgenutzten Wässern, in welchen also die erwähnten Stoffe fehlen, starke Vermehrung eintrete.

Es ist schwer einzusehen, wie die zum Aufbau der Mikroorganismen erforderlichen Materialien in einem Flusswasser vollständig verbraucht sein können, da dieses ausser den gelösten organischen Substanzen auch aufgeschwemmte organisirte Partikel enthält, welche im Allgemeinen vortreffliche Nährstoffe für die Bakterien abgeben.

Die vorstehend erwähnte erste Auffassung dürfte ausserdem in ihrer Allgemeinheit um so weniger haltbar sein, als schon unmessbar kleine Mengen von Nährsubstanz ein sehr reichliches Auswachsen mancher Bakterienarten gestatten, als selbst zweimal destillirtes Wasser dann noch für dieselben ein Nährmaterial ist, wenn es schon verschiedene Male als Nährsubstrat gedient hat (s. S. 493). Noch weniger als vom Wasser lässt sich dieses „Ausgenutztsein“ vom Boden für alle Organismen annehmen. Dass „der gesammte Vorrath an organischer Substanz, an Nährmasse für die Mikroorganismen sich in einem Zustande der Erschöpfung befinde“, ist bei der Anspruchslosigkeit vieler Bakterien an ihr Nährsubstrat nicht sehr wahrscheinlich.

Allerdings ist zuzugeben, dass manche Arten der Mikroorganismen ein Nährmaterial von bestimmter Form und Concentration verlangen und absterben, wenn dieses verbraucht ist.

So hat Sirotinin[1]) gezeigt, dass Typhusbacillen auf Nährgelatine, welche in dünner Schicht ausgebreitet ist, nur eine Ernte geben, dass hingegen eine zweite Aussaat dann vollen Ertrag bringt, wenn der schon benutzten und verflüssigten Nährgelatine wiederum 1 Proc. Pepton und 0,1 Proc. Fleischextract zugesetzt wird. Aehnliche Resultate erzielte derselbe Autor mit dem *Bac. pyogenes foetidus*, *Bac. flavescens putidus*, *Bac. sputigenus crassus* und *Bac. murisepticus*. Schon aus dem einfachen Vergleich der Masse der gewachsenen Organismen mit der Menge der eingeführten Nährsubstanzen geht hervor, dass die gewachsenen Bakterien nicht alle organischen Substanzen, nicht alle Nährstoffe verbraucht haben können. Vielleicht ist die Behinderung des Wachsthums so zu erklären, dass der eine oder andere der Stoffe, welcher für die Entwickelung einer Art von Mikroorganismen grosse Bedeutung hat, aufgezehrt wird, wodurch diese Art von Bakterien in ihrem Wachsthum gehemmt wird. Hat aber die eine Kategorie von Organismen abgewirthschaftet, so kommt die folgende an die Reihe u. s. f., wobei die von der einen Art gelieferten Stoffe die Nahrung für die

---

[1]) Ueber die entwickelungshemmenden Stoffwechselproducte der Bakterien und die sog. Retentionshypothese. Zeitschrift für Hygiene, Bd. IV, S. 262.

andere abgeben können, bis zuletzt eine sehr weit gehende Zersetzung der Nährsubstanzen stattgefunden hat und so viel schädliche Producte erzeugt worden sind, dass das betreffende Wasser für die Mikroorganismen verarmt und vergiftet oder, wie Miquel sagt, „immun" gemacht worden ist und daher den Mikroben nicht mehr zur Nahrung dienen kann.

Schon seit einiger Zeit weiss man, dass manche Bakterien Stoffe ausscheiden oder in ihrem Nährmaterial erzeugen, von welchen einige selbst auf grössere lebende Wesen schädigend oder zerstörend einwirken können, während andere das Wachsthum der eigenen Bakterienart und das anderer Arten zu beschränken oder ganz zu hindern vermögen. Bereitet man eine Bouillon mit reichlichem Peptonzusatz und impft in dieselbe eine bestimmte Art von Mikroorganismen, so wächst und gedeiht diese eine gewisse Zeit; jedoch lange bevor das sämmtliche Nährmaterial verbraucht ist, geht sie zu Grunde und zwar, der Annahme nach, hauptsächlich an den eigenen Ausscheidungsproducten, in ähnlicher Weise, wie der Mensch stirbt, wenn er gezwungen wird, seine Exhalations- und Perspirationsproducte immer von Neuem einzuathmen.

Die Einwirkung der einen Art von Bakterien auf das Wachsthum der anderen erscheint oft stark ausgeprägt. So konnte Babes [1]) zeigen, dass auf Nährgelatine, welche auf Platten ausgegossen war, eine Art nicht wuchs, wenn sie in die Nähe einer andern geimpft wurde, während sie, in die Nähe einer dritten Art gebracht, von dieser nicht behindert wurde. Garré [2]) liess den *Bac. fluorescens putidus*, welcher häufig im Wasser vorkommt, auf Gelatine wachsen, entfernte dann die Cultur und fand, dass der stehen gebliebene Rest der Nährgallerte gegenüber einigen Bakterienarten sich steril verhielt (*Bac. typhi*), während er anderen ein reichliches Wachsthum gestattete (*Spirill. Cholerae*). Impfte Garré den *Bac. typhi* auf Gelatine und entfernte später die Cultur, so wuchs der *Bac. fluorescens putidus* auf dem Rest des Nährmaterials vorzüglich. Während also der *Bac. fluorescens* den *Bac. typhi* schädigt, ist das Umgekehrte nicht der Fall.

Aehnliche Resultate erzielte von Freudenreich [3]) in einer grösseren, mit 21 verschiedenen Mikroorganismen angestellten Versuchsreihe.

---

[1]) II. Choleraconferenz.

[2]) Correspondenzblatt der schweizer Aerzte 1887. Ueber Antagonisten unter den Bakterien.

[3]) De l'antagonisme des Bactéries et de l'immunité, qu'il confère aux milieux de culture. Annales de l'Institut Pasteur 1888, Nr. 3, p. 200.

Zagari[1]) fand, dass Milzbrandbacillen in einer Bouillon nicht wuchsen, welche vorher den Kommabacillen der Cholera zur Nahrung gedient hatte.

Sirotinin[2]) wies nun nach, dass diese Wachsthumsbehinderungen nicht, wie man bis dahin angenommen hatte, in erster Linie durch aromatische Verbindungen bewirkt werden, sondern dass sie wesentlich bedingt sind durch die starke Alkalescenz oder aber durch die Säurebildung, welche die Entwickelung der zuerst eingebrachten Mikroorganismen zur Folge hatte. Stellte Sirotinin die neutrale Reaction wieder her, so war die Beschränkung des Wachsthums aufgehoben. Indessen dürfte die Veränderung der Reaction allein doch nicht für alle Fälle maassgebend sein.

Emmerich und andere Forscher[3]) injicirten Thieren Erysipelkokken und Milzbrandbacillen. Während die ersteren im Thierkörper sich weiter entwickelten oder doch längere Zeit am Leben blieben, gingen die letzteren zu Grunde; sie vermehrten sich dagegen stark, wenn sie allein ohne Erysipelkokken in die Blutbahn gebracht wurden.

Das von Brieger dargestellte Cadaverin, welches durch die Einwirkung von Mikroorganismen auf fäulnissfähige Substanzen entsteht, ist im Stande, in kurzer Zeit die Eiterkokken abzutödten. Man darf somit den von den Mikroorganismen ausgeschiedenen Giftstoffen einen Einfluss auf das Leben der Bakterien nicht vollständig absprechen.

Nach den vorstehenden Ausführungen lässt sich annehmen, dass einige Mikroorganismen im Wasser und Boden zu Grunde gehen, weil die ihnen gerade zusagenden Nährmittel verbraucht sind, während andere deshalb absterben, weil giftige Producte, in erster Linie freie Säuren oder alkalisch reagirende Körper, gebildet werden.

Ob die gegebenen Erklärungen für alle Fälle ausreichen, erscheint fraglich. Jedenfalls ist die Erscheinung nicht häufig, dass die Bakterien in einem unter günstige Bedingungen gebrachten Wasser keine Zunahme zeigen. Oefter schon kommt es vor, dass das Wachsthum nicht so ausgiebig ist, aber die eine oder die andere Erscheinung bilden immer nur Ausnahmen von der Regel, dass die Mikroorganismen sich im Wasser gewöhnlich energisch vermehren.

---

1) Giornale internazionale delle scienze Mediche IX.

2) l. c. p. 262.

3) Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, 1886, S. 145.

XI.

Die Lebens- und Vermehrungsbedingungen der Mikroorganismen im Wasser.

Wenn in verschiedenen Wässern eine verschiedene Anzahl von Mikroorganismen gefunden wird, so deutet diese Erscheinung darauf hin, dass verschiedene Bedingungen vorhanden sein müssen, welche die Erhaltung und die Vermehrung der Individuen beeinflussen.

In den nächsten Capiteln sollen die hauptsächlichsten dieser Factoren besprochen werden.

A. Die Ernährungsbedingungen der Bakterien.

Die Mikroorganismen bedürfen im Allgemeinen zu ihrer Entwickelung nur kleinster Mengen von Nährsubstanzen. Vor Allem haben sie Wasser nöthig, dann etwas organische Materie und geringe Mengen von Salzen. Naegeli[1]) fand, dass der Körper der Schizophyten sich ausser aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff aus den folgenden Elementen: Schwefel, Phosphor, Kalium (Rubidium bezw. Cäsium) und Calcium (Magnesium, Baryum bezw. Strontium) aufbaut.

Den nöthigen Stickstoff entnehmen die Mikrophyten nach Naegeli nur aus stickstoffhaltigen Verbindungen; hierbei werden die wasserstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs den sauerstoffhaltigen im Allgemeinen vorgezogen. Auch den Kohlenstoff können die Bakterien nach demselben Autor nur aus wasserstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen assimiliren. Unter den Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Nährsubstanzen steht nach Naegeli als Nährmaterial voran: Eiweiss mit Zucker, dann folgen Leucin und Zucker, weinsaures Ammonium und Zucker, Eiweiss, Leucin, weinsaures Ammonium und essigsaures Ammonium. Die Bakterien stimmen also mit den Pflanzen darin überein, sagt Cohn, dass

[1]) Untersuchungen über niedere Pilze.

sie den in ihren Zellen enthaltenen Stickstoff in Form von Ammoniakverbindungen assimiliren können; sie unterscheiden sich aber dadurch von den höheren Pflanzen, dass sie den Kohlenstoff nicht aus der Kohlensäure zu entnehmen vermögen.

Der zweiten Hälfte dieses Ausspruches stehen aber Beobachtungen von Heraeus[1]) und Hüppe[2]) entgegen, denen zufolge eine nitrificirende Bakterie in üppigster Weise in einem Nährmedium gedeihen kann, welches den Kohlenstoff nur als kohlensaures Ammoniak enthält; es entsteht dabei ein der Cellulose nahestehendes Kohlenhydrat.

Cramer[3]) versuchte die geringste Menge organischer Substanz zu ermitteln, welche den Mikroorganismen noch die Vermehrung gestattet. Er bestimmte den Gehalt an organischer Substanz in 1 ccm Nährgelatine und stellte sich dann durch Hinzufügen dieser Gelatine zu destillirtem Wasser Flüssigkeiten her, welche 3 Thle. organischer Substanz auf 100 000, 1 auf 100 000 und 1 auf 1 000 000 Thle. Wasser enthielten.

Es hatten sich 312 eingebrachte Organismen vermehrt:

in der Flüssigkeit	nach 2 Tagen auf:	nach 4 Tagen auf:
3 : 100 000	1 589 688	15 000 000
1 : 100 000	13 102	3 656 000
1 : 1 000 000	440	3 252 000

In dem nicht mit Nährsubstanz versetzten destillirten Wasser hatte indessen innerhalb zweier Tage ebenfalls eine Vermehrung der Mikroorganismen um das Zehnfache stattgefunden.

Wolffhügel und Riedel[4]) sterilisirten Pankewasser, welches mit 50 bezw. 90 Proc. destillirten Wassers gemischt war, sowie gewöhnliches destillirtes Wasser und übertrugen in diese drei Flüssigkeiten einen im Wasser häufig vorkommenden, die Gelatine verflüssigenden Bacillus. Es ergab sich nur ein geringer Unterschied, denn die ursprünglich in $^1/_{20\,000}$ ccm enthaltene Keimzahl brachte am folgenden Tage

---

1) Ueber das Verhalten der Bakterien im Brunnenwasser, sowie über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Bakterien. Zeitschrift für Hygiene, Bd. I, S. 226.

2) Die hygienische Bedeutung des Trinkwassers vom biologischen Standpunkte. Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Sonderabdruck.

3) Die Wasserversorgung von Zürich, ihr Zusammenhang mit der Typhusepidemie des Jahres 1884.

4) Wolffhügel und Riedel, Die Vermehrung der Bakterien im Wasser. Experimentelle Ermittelungen.

260, 42 bezw. 220 (Doppelversuch mit filtrirtem und unfiltrirtem Pankewasser) und 80,

am vierten Tage

3000, 1800 bezw. 1800 (Doppelversuch) und 1600 Colonien

zur Entwickelung.

Bolton unterwarf, um möglichst vollständig alle löslichen Stoffe zu eliminiren, destillirtes Wasser einer abermaligen Destillation in einem vollständig aus Glas bestehenden Apparat. In diesem Wasser, welches nur minimale Spuren von organischer Substanz und von Salzen enthalten konnte, vermehrten sich zwei im Wasser häufige Organismen in ganz derselben Weise wie in gewöhnlichem, an gelösten Stoffen reichem Wasser. Wurde ein derartiges Wasser, nachdem es Millionen von Organismen zur Nahrung gedient hatte, nochmals sterilisirt und wieder geimpft, so trat abermals dieselbe kolossale Vermehrung ein. Selbst bei sechsmal wiederholter Einsaat und Sterilisation desselben Wassers blieb die Anzahl schliesslich dieselbe.

10 ccm zweimal destillirten, geimpften Wassers liessen pro ccm zum Wachsthum kommen	Zahl der Colonien von			
	Mikrok. aquatilis		*Bac. erythrosporus*	
	frisch	nach 3 Tagen	frisch	nach 3 Tagen
Dieselben 10 ccm nach 3 Tagen sterilis. u. z. 2. Male geimpft	17 000	unzählig	2 600	unzählig
	16 000	„	2 800	„
„ „ „ „ „ 3. „ „	4 400	„	1 200	„
	5 000	„	1 100	„
„ „ „ „ „ 4. „ „	6 000	„	800	„
	5 680	„	800	„
„ „ „ „ „ 5. „ „	18 000	„	3 000	„
	5 400	„	2 600	„
„ „ „ „ „ 6. „ „	22 410	„	8 800	„
	24 200	„	10 000	„

Es bedürfen also einige Bakterienarten nur minimaler Mengen gelöster Stoffe. Allerdings ist auch die grösste Zahl der in einem Wasser vorkommenden Bakterien in ihrer Masse immer noch verschwindend klein. Bolton nimmt an, in den erwähnten 10 ccm Wasser betrage die Bakterienzahl 20 Millionen; diese repräsentiren,

wenn das specifische Gewicht gleich 1 und der Durchmesser des einzelnen Mikroorganismus gleich 1 μ gesetzt wird, immerhin nur ein absolutes Gewicht von $^1/_{100}$ mg, also eine für unsere Messmethoden nicht mehr zu bestimmende Quantität. Bedenkt man, dass bei den Bakterien wie bei den übrigen im Wasser lebenden Pflanzen und Thieren mindestens 75 Proc. des Körpergewichts aus Wasser besteht, so bleibt für jeden der übrigen Stoffe ein verschwindender Werth. So viel gelöste Stoffe dürften sich auch in den reinsten Wässern finden, andernfalls genügen einige Pflanzenfäserchen (Watte) u. s. w., um das erforderliche geringe Nährmaterial zu liefern.

Noch grösser erscheint die Anspruchslosigkeit der erwähnten Mikroorganismen, wenn man berücksichtigt, dass die nach den späteren Sterilisirungen wachsenden Bakterien dieselben Stoffe wieder benutzten, welche schon mehrere Male anderen Generationen zur Nahrung gedient hatten.

Man darf indessen nicht glauben, dass das Nahrungsbedürfniss aller Bakterien so gering ist und dass alle Mikroorganismen die Fähigkeit besitzen, die in einer grossen Menge Wasser vertheilten minimalen Nährstoffe sich zu eigen zu machen. Manche Arten, vor Allem die gewöhnlich im Wasser lebenden, mögen sich den drei untersuchten Arten gleich oder ähnlich verhalten; jedoch thun das zweifellos nicht sämmtliche im Wasser vorkommende Spaltpilze. Rosenberg übertrug eine Reihe von Mikroorganismen, welche er aus Mainwasser gezüchtet hatte, in sterilisirtes, destillirtes Wasser. Während sich die meisten Arten in kurzer Zeit stark vermehrten, starben drei derselben in dem destillirten Wasser rasch ab.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Mikrophyten, welche im Boden u. s. w. gefunden werden, welche also nur einer mässigen Feuchtigkeit bedürfen, mit so geringem Nährmaterial, wie vorstehend angegeben, nicht auszukommen vermögen.

In dem Wasser können sehr verschiedenartige organische Substanzen vorkommen, deren absolute Menge sich nicht immer mit Sicherheit bestimmen lässt. Man darf zumal bei der häufig angewandten Chamäleonprobe aus den reducirten Mengen Kaliumpermanganats nur mit einer gewissen Vorsicht auf grössere oder geringere Mengen vorhandener organischer Substanzen schliessen.

Die durch Mikroorganismen veranlassten Zersetzungen der letzteren bedingen zuweilen, dass ein frisches Wasser weniger Kaliumpermanganat reducirt, als dasselbe Wasser, nachdem es einige Tage mit den darin enthaltenen Bakterien gestanden hat.

Einschlägige Beobachtungen sind von Brunner und Emmerich, Schöttler, Moser sowie Roth gemacht worden.

Bei den Versuchen von Roth betrug z. B. im Beginn der Untersuchung das zur Oxydation erforderliche Kaliumpermanganat 3,0 mg auf 100 ccm, nach 10 Tagen hingegen waren 4,0 mg auf 100 ccm erforderlich.

Ferner kommt für viele Arten von Bakterien nicht allein die Quantität, sondern auch die Qualität der Nährstoffe in Betracht. Während z. B. der von Heraeus beobachtete Bacillus aus Ammoniumcarbonat den zu seiner Entwickelung nothwendigen Kohlenstoff zu entnehmen vermag, sind für andere Organismen complicirte organische Verbindungen absolut erforderlich.

Von Einfluss auf die Assimilation von Nährstoffen ist zweifellos auch die Temperatur. Es giebt viele Organismen, welche, eine bestimmte niedere Temperatur vorausgesetzt, bei gutem Nährmaterial sich vermehren und bei schlechten Nährstoffen absterben; erhöht man aber die Temperatur, so wird der nachtheilige Einfluss der schlechten Nahrung durch die Wärmezufuhr aufgehoben und es findet eine reichliche Zunahme statt.

Sehr anspruchsvoll sind im Allgemeinen pathogene Bakterien, z. B. die Erreger der Cholera und des Typhus. Ohne auf die später zu erörternden Verhältnisse hier näher einzugehen, sei nur erwähnt, dass das Absterben um so langsamer erfolgt, je unreiner das Wasser ist, also je mehr gelöste Stoffe es enthält. Es geht das aus den Angaben von Nicati und Rietsch hervor; auch Frankland ist zu denselben Resultaten gelangt. Rob. Koch hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Cholerabacillen in stark verdünnter Bouillon nicht mehr wachsen. Bolton versetzte 10 ccm möglichst reinen destillirten Wassers mit verschiedenen Mengen von Bouillon und fand, dass Cholerabacillen sich erst bei Zusatz von ungefähr 0,25 ccm, d. h. 40 Theilen organischer Substanz auf 100 000 Theile Wasser, Typhusbacillen bei einem Zusatz von circa 0,05 ccm der Bouillon, d. h. 6,7 Theilen organischer Substanz auf 100 000 Theile Wasser, vermehrten.

Aus den angeführten Ermittelungen darf man den Schluss ziehen, dass für einige Organismen, welche in den natürlichen Wässern häufig gefunden werden, schon ein Minimum von organischer Substanz und von Salzen unter sonst günstigen Bedingungen, z. B. genügend hoher Temperatur, zur erheblichen Vermehrung ausreicht, dass aber für andere Bakterien, unter diesen die des Typhus und der Cholera, ein relativ hoher Betrag guten Nährmaterials erforderlich ist, wenn ein ausgiebiges Wachsthum eintreten soll.

Anknüpfend an die Ernährungsverhältnisse der Mikroorganismen mögen einige wenige Bemerkungen über einzelne der wichtigsten Veränderungen gestattet sein, welche manche Bestandtheile des Wassers und des Bodens unter der Einwirkung von Spaltpilzen erleiden.

Früher glaubte man, dass die Mineralisirung der organischen Substanzen ausschliesslich auf directer Einwirkung des Luftsauerstoffs beruhe. Durch die Untersuchungen einer Reihe von Forschern ist indessen festgestellt, dass die Zerlegung vieler organischer Substanzen unter Mitwirkung von Mikroorganismen stattfindet. Auch die Oxydation des Ammoniaks und der salpetrigen Säure im Boden und Wasser, so wie andererseits die Reduction der Salpetersäure sind den Bakterien zuzuschreiben.

Zuerst sprach Alex Müller[1]) die Vermuthung aus, dass Ammoniak durch organisirte Fermente in Salpetersäure übergeführt würde, und machte mehrere darauf bezügliche Experimente; dann wiesen Schlösing und Müntz[2]) nach, dass durch Einleiten von Chloroformdämpfen in eine Erdprobe die Nitrification, welche in derselben stattfand, aufgehoben wurde.

Dieselbe Erscheinung trat ein, als sie die Erde längere Zeit auf 100° C. erhitzten. Sobald sie aber dieser Erde eine Flüssigkeit, welche Mikroorganismen in grosser Zahl enthielt, zusetzten, begann die Bildung der Salpetersäure von Neuem.

Zu ähnlichen Resultaten bei nicht wesentlich verschiedener Versuchsanordnung gelangten Warrington[3]) und Soyka[4]).

Emich[5]) schüttelte Schmutzwasser 14 Tage lang täglich sechs Stunden mit Luft, ohne dass dadurch die Oxydation beschleunigt wurde. Kochte er das Wasser, so hörte jede Oxydation auf. Nach Zusatz einer geringen Menge stark verunreinigten Wassers trat dieselbe wieder ein. Einleitung von Ozon erwies sich als einflusslos auf die Verminderung der in dem Wasser vorhandenen organischen Substanzen.

Aehnliche Versuche stellte Moser[6]) an. Er sterilisirte Wasser durch Zusatz von Sublimat und leitete durch die eine Probe Luft, durch die andere nicht; in gleicher Weise behandelte er nicht sterilisirte Proben. Immer erwies sich die Lüftung als irrelevant,

---

1) Landwirthschaftliche Versuchsstationen, Bd. 16 und 20.

2) Compt. rend. Tom. 77, 80, 84, 86, 89.

3) Journ. of chem. Society 1878, 1879.

4) Zeitschrift f. Biologie, XIV.

5) Zur Selbstreinigung natürlicher Wässer. Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1885, Bd. 6.

6) Ueber die organischen Substanzen des Mainwassers bei Würzburg. Ein Beitrag zur Frage der Flussverunreinigung. Würzburg 1887.

aber ebenso regelmässig zeigten die nicht sterilisirten Proben eine anfänglich starke Abnahme der Oxydationsfähigkeit.

In schlagender Weise zeigte auch Uffelmann[1]), dass die Oxydation des Ammoniaks unter Einwirkung von Spaltpilzen stattfindet und dass die Luft als solche bei diesen Vorgängen gar nicht oder doch nur unwesentlich betheiligt ist.

Salkowski[2]) fügte einem Canalwasser Chloroform hinzu; es stellte sich heraus, dass die Zerlegung der organischen Substanzen sistirt wurde. Als er einen Theil des Wassers mit Nährgelatine mischte, kamen Bakterien, welche vor dem Chloroformzusatz sehr zahlreich in dem Wasser vorhanden gewesen waren, nicht mehr zur Entwickelung. Das Chloroform hatte sie zum Absterben gebracht und damit zugleich die weitere Zersetzung verhindert.

Adametz[3]) gelang es, drei Bakterien und einen Kokkus zu isoliren, welche Salpetersäurebildung bewirken.

Den aus den obigen Versuchen sich ergebenden Ansichten entgegen steht die Auffassung von A. Frank[4]), welcher darzulegen sucht, dass nicht die Mikroorganismen, sondern der Boden als solcher die Nitrification bewirke. Landolt[5]) widerspricht dem und zeigt, dass Nitrite und Nitrate nur unter Anwesenheit von Mikroorganismen gebildet werden.

Andererseits aber hat man auch Bakterien gefunden, welche unter gewissen Umständen die Salpetersäure zu zerlegen vermögen; so kann nach den Untersuchungen von Gayon und Dupetit[6]) durch *Bact. denitrificans* α und β der Sauerstoff des Salpeters, sofern Luftsauerstoff nicht zur Verfügung steht, auf die organischen Substanzen übertragen werden.

Heraeus[7]) wies mit Bestimmtheit nach, dass einige Bakterienarten eine oxydirende, andere eine reducirende Wirkung ausüben; er fand ferner, dass bei Anwesenheit von viel organischer Substanz zuerst eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger

---

[1]) Oxydation d. Ammoniaks in Wasser und Boden. Arch. f. Hyg. 4. Bd., I. H

[2]) Ueber Oxydationsvorgänge im Wasser und die Beschaffenheit der Abwässer der Rieselfelder. Deutsche Med. Zeitung 1887, Nr. 1 u. 2.

[3]) Untersuchungen über die niederen Pilze der Ackerkrume. Leipzig 1886.

[4]) u. [5]) Ueber die Mikroorganismen des Erdbodens und über die chemischen Umsetzungen im Boden unter dem Einflusse kleiner Organismen. Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Berlin 1886. S. 369 und 289.

[6]) Recherches sur la réduction des nitrates par les infinement Petits. Nancy 1886.

[7]) Heraeus: Ueber das Verhalten der Bakterien im Brunnenwasser, sowie über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Bakterien. Ztschr. f. Hyg. I.

Säure stattfand. Wenn aber nach einiger Zeit andere Bakterienarten die Oberhand gewonnen hatten, wurde die gebildete salpetrige Säure wiederum zu Salpetersäure oxydirt.

Wollny[1]) untersuchte, in wieweit die Kohlensäurebildung bei der Verwesung der organischen Bestandtheile des Bodens durch Mikroorganismen bedingt wird und fand, dass 96 bis 99 Proc. der gesammten Kohlensäureproduction verschwand, wenn er Bodenproben entweder durch Erhitzen oder durch Hinzufügen von Sublimatlösung sterilisirte. Es steht mithin auch dieser Vorgang mit der Lebensthätigkeit niederer Organismen im Zusammenhang. Im Wasser zeigte sich die Bildung der Kohlensäure aus organischer Materie nach Abtödtung der Mikroorganismen nicht aufgehoben, aber doch verlangsamt.

Nach Prazmowsky vermag *Vibrio rugula* und *Bac. amylobacter* die Cellulose anzugreifen und zu zerlegen.

Cohn[2]) wies mit grosser Wahrscheinlichkeit nach, dass der Buttersäurebacillus in den Abflusswässern der Zuckerfabriken die stickstofffreien organischen Verbindungen zerlegt.

Wir haben absichtlich nur einen Theil der hierher gehörigen Arbeiten erwähnt; die angeführten dürften jedoch genügen, um darzuthun, dass den Mikroorganismen eine grosse Rolle bei der Zerlegung complicirter Verbindungen zukommt und dass sie einen nicht unwesentlichen Antheil an den Vorgängen haben, welche man mit Selbstreinigung des Bodens und des Wassers bezeichnet.

B. Die Anzahl der in verschiedenen Wässern gefundenen Bakterien und der Gehalt dieser Wässer an Nährsubstanzen.

Einige Zahlenreihen mögen darlegen, wie sich der Gehalt verschiedener Wässer an den gewöhnlich darin vorkommenden Substanzen zu der Anzahl der darin aufgefundenen entwickelungsfähigen Mikroorganismen stellt. Bei der Neuheit der ganzen Doctrin und der geringen Anzahl der bis jetzt an den verschiedensten Stellen publicirten Untersuchungen ziehen wir es vor, möglichst wenig Durchschnittswerthe, hingegen, so weit es angängig ist, die ursprünglichen Zahlen zu bringen, damit der Leser in den Stand gesetzt werde, aus dem Gegebenen selbst seine Schlüsse zu ziehen.

---

[1]) Untersuchungen über die Zersetzung der organischen Substanzen. Journal f. Landwirthschaft. XXXIV, 1886.

[2]) Die Ergebnisse der amtlichen Verhandlungen über die Reinigung der Abflusswässer aus Rohzuckerfabriken. II. 1884/85.

I.

Bakteriologische und chemische Analyse einiger mit der Berliner Rieselanlage in Zusammenhang stehender Wässer[1]).

Zeit der Untersuchung: Januar 1883.

Entnahmestelle	Entwickelungsfähige Keime im Cubikcent.	Theile in 100 000 Theilen				
		z. Oxydation erforderl. Kaliumpermang.	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure	salpetrige Säure
Spüljauche aus dem Druckrohr in Falkenberg . . .	38 000 000	22,12	8,44	23,43	0,25	0
Nördlicher Sielgraben . .	87 000	4,46	1,60	18,46	2,12	0,15
Südlicher Sielgraben, dicht über der Mündung desselben in die Wuhle . .	409 000	4,28	1,80	18,46	1,30	0,019
Wuhle, nach Einmündung des Sielgrabens	55 000	5,69	1,44	14,91	0,47	0
Grenzgraben bei Austritt aus dem Rieselterrain .	210 000	3,99	1,42	14,20	0,33	0,0665
Grenzgraben an der Mündung in den Rummelsburger See	80 000	2,68	0,56	6,39	0,08	0
Rummelsburger See, 40 Schritt unterhalb der Münd. des Grenzgrabens	32 000	2,72	0,028	2,13	0	0
Rummelsburger See bei den Eiswerken	43 000	3,44	0,010	2,13	0	0
Spree, oberhalb Köpenick .	82 000	2,77	0,011	2,13	0	0
Spree, 200 Schritt oberhalb der Wuhlemündung . .	115 000	2,59	0,008	2,13	0	0
Wuhle, 200 Schritt oberhalb ihrer Mündung . .	52 000	2,59	1,04	9,33	0	0
Spree, 200 Schritt unterhalb der Wuhlemündung	118 000	2,62	0,018	2,13	0	0
Stralauer Wasserwerke vor der Filtration .	125 000	2,68	0,011	2,13	0	0
Stralauer Wasserwerke nach der Filtration .	120	2,50	0,004	1,99	0	0

[1]) Bericht der Deputation für die Verwaltung der Canalisationswerke für die Zeit vom 1. April 1882 bis 31. März 1883. Berlin 1883. Berichterstatter Geheimrath Dr. Koch und Professor Tiemann.

II.

Die Monatsmittel der innerhalb eines Jahres im unfiltrirten Wasser des Stralauer und Tegeler Werkes, sowie des filtrirten Leitungswassers vorhandenen Mikroorganismen und die Mengen von Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der organischen Substanz in 100 ccm Wasser erforderlich waren [1]).

Zeit der Untersuchung	Stralau		Tegel		Leitungswasser des Hauses Wilhelmsstrasse 75	
	Mikroorganismen im Cubikcentimeter	Milligramme Kaliumpermanganat	Mikroorganismen im Cubikcentimeter	Milligramme Kaliumpermanganat	Mikroorganismen im Cubikcentimeter	Milligramme Kaliumpermanganat
1884						
Juli	1064	1,88	550	1,64	184	1,20
August	1440	1,97	169	1,87	221	1,17
September . . .	2496	1,90	167	1,45	150	1,22
October	3251	1,72	804	1,46	72	1,24
November . . .	466	1,66	179	1,47	12	1,21
December . . .	811	1,92	406	1,61	39	1,52
1885						
Januar	864	2,17	239	1,69	40	1,45
Februar	685	2,03	570	1,24	56	1,51
März	1843	1,73	890	1,55	36	1,36
April	1698	1,99	127	1,72	25	1,41
Mai	381	2,12	397	1,78	20	1,37
Juni	6010	2,07	285	1,56	102	1,26

Der Gehalt an Chloriden war gering, und betrug immer etwa 2 mg in 100 ccm; Ammoniak wurde in ganz geringen Mengen und fast nur im Flusswasser, salpetrige Säure einmal, Salpetersäure überhaupt nicht gefunden.

---

[1]) Untersuchungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes über die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom Juli 1884 bis April 1885 von Gustav Wolffhügel. Die Angaben von April bis Juli 1885 verdanken wir der Güte des Magistrats der Stadt Berlin, welcher uns bereitwilligst die Benutzung des Materials gestattet hat.

III.

Die Resultate der chemischen und bakteriologischen Untersuchung des Wassers der Spree und des Tegeler Sees für den Monat Juli 1885[1]).

Tag der Untersuchung	Rückstand	Glühverlust	Chlor	Kalk	Ammoniak	Oxydirbarkeit ($KMnO_4$)	Anzahl der entwickelungsfähigen Keime in 1 ccm Wasser
	Milligramme in 100 ccm Wasser						
Nr. 1. Spreewasser vor der Filtration.							
1885 7. Juli . . .	19,5	8,4	2,13	6,24	Spur	1,97	3 500
14. „ . . .	19,5	8,5	2,13	6,20	0	1,82	7 200
21. „ . . .	20,25	8,25	2,13	6,18	0	1,87	110 740
28. „ . . .	20,25	7,75	2,22	5,76	0	2,24	2 640
Nr. 2. Spreewasser nach der Filtration.							
1885 7. Juli . . .	19,55	7,6	1,86	7,02	Spur	1,33	28
14. „ . . .	18,5	8,0	2,13	6,63	0	1,36	200
21. „ . . .	20,25	7,75	2,04	6,18	0	1,35	1 656
28. „ . . .	20,0	7,0	2,04	5,34	0	1,31	54
Nr. 3. Wasser des Tegeler Sees vor der Filtration.							
1885 7. Juli . . .	18,6	8,1	1,68	5,88	0	1,79	verunglückt
14. „ . . .	17,75	8,75	1,59	5,85	0	1,54	1 896
21. „ . . .	18,5	8,0	1,59	5,76	0	1,56	13 220
28. „ . . .	18,0	8,0	1,59	4,92	0	1,57	1 500
Nr. 4. Wasser des Tegeler Sees nach der Filtration.							
1885 7. Juli . . .	18,0	7,75	1,59	6,24	0	1,03	42
14. „ . . .	17,25	7,25	1,59	5,85	0	1,16	120
21. „ . . .	17,25	6,75	1,59	5,76	0	1,18	49
28. „ . . .	17,25	7,25	1,59	5,34	0	1,28	48

[1]) Plagge und Proskauer. Bericht über die Untersuchung des Berl. Leitungswassers. Zeitschr. f. Hygiene Bd. II.

IV.

Bakteriologische und chemische Analyse des Spreewassers von der Oberbaumbrücke (Eintritt der Spree in Berlin) bis Sacrow (Potsdam[1]).

17. Untersuchung 17. November 1886.

Witterung: Tagesmittel 6,8°. Vorhergehende Tage Regen.
Spreewasserstand: Oberbaumbrücke 2,35 m. Dammmühlen: Oberwasser 2,30 m, Unterwasser 0,80 m.

Nummer	Entnahmestelle	Rückstand	Kalk	Ammoniak	Oxydirbarkeit (K Mn O_4)	Chlor	Anzahl der aus 1 ccm Wasser in Gelatine entwickelten Keime
		Milligramme in 100 ccm Wasser					
1	Oberbaumbrücke . .	17,0	8,37	0,025	1,64	2,59	8 100
2	Janowitzbrücke . .	16,5	—	0,025	1,49	2,48	7 800
3	Friedrichsbrücke . .	18,0	5,00	0,025	1,58	2,41	15 300
4	Ebertsbrücke . . .	18,5	4,44	0,025	1,58	2,48	8 400
5	Marschallbrücke . .	18,0	5,85	0,02	1,69	2,48	6 100
6	Moltkebrücke . . .	19,5	6,27	0,025	1,49	2,48	5 800
7	Moabiterbrücke . .	22,0	—	0,025	1,66	2,30	41 400
8	Hafenplatz	17,0	5,95	0,10	2,01	2,59	198 000
9	Lichtensteinbrücke .	18,0	—	0,05	1,58	2,59	35 100
10	Ruhlebener Schleuse	20,0	6,27	0,075	1,78	2,77	252 000
11	Spandau	20,0	5,00	0,075	1,95	2,77	167 200
12	Pichelsdorf	20,0	5,00	0,075	1,64	2,77	90 200
13	Gatow	23,0	6,27	0,075	1,64	2,93	9 000
14	Cladow	21,5	5,85	0,025	1,64	2,93	6 300
15	Sacrow	19,5	6,69	0,025	1,52	2,93	3 900

20. Untersuchung 5. Januar 1887.

Witterung: Tagesmittel — 3,4°.
Spreewasserstand: Oberbaumbrücke 2,22 m. Dammmühlen: Oberwasser 2,20 m, Unterwasser 0,84 m.

1	Oberbaumbrücke . .	19,0	5,87	0,03	1,61	2,57	2 000
2	Janowitzbrücke . .	18,5	6,59	0,025	1,64	2,30	9 800
3	Friedrichsbrücke . .	18,0	6,24	0,03	1,76	2,39	9 200
4	Ebertsbrücke . . .	19,0	8,75	0,03	1,69	2,30	14 300
5	Marschallbrücke . .	19,5	5,15	0,05	1,61	2,30	6 500
6	Moltkebrücke . . .	20,0	5,51	0,05	1,79	2,30	8 600
7	Moabiterbrücke . .	20,5	5,87	0,05	1,91	2,30	12 800
8	Hafenplatz	21,0	5,87	0,075	1,81	2,57	63 000
9	Lichtensteinbrücke .	18,5	6,59	0,10	1,76	2,39	38 800
10	Ruhlebener Schleuse	22,0	—	0,075	1,69	2,57	32 600
11	Spandau	16,0	5,15	0,075	1,85	2,57	33 700
12	Pichelsdorf	21,0	6,95	0,05	1,64	2,30	30 700
13	Gatow	21,0	6,24	0,075	1,61	2,57	12 200
14	Cladow	21,0	6,59	0,075	1,44	2,39	10 600
15	Sacrow	21,5	5,87	0,05	1,76	2,64	6 600

[1]) Dr. Georg Frank. Die Veränderungen des Spreewassers innerhalb und unterhalb Berlins in bakteriologischer und chemischer Hinsicht. Zeitschr. für Hygiene Bd. III, S. 381 und 387.

V.

Keimzahl und chemische Analyse von Wässern in und um Zürich[1]).

Wasserentnahme	Keimzahl im Cubikcentim.	Milligramme in 100 ccm			
		Kaliumpermanganatverbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure
Pumpwerk der Züricher Leitung	137	0,420	0,0015	—	Spur
	2782	0,336	0,0010	—	Spur
Zürich, Seemitte zwischen Zollikon und Bendlikon:					
0,5 m unter dem Wasserspiegel	61	0,61	0,0026	—	Spur
78 m Tiefe, 2 m üb. dem Grunde	57	0,677	0,0036	—	Spur
Zürichhorn, Seemitte:					
18 m Tiefe, 2 m üb. dem Grunde	143	0,558	0,0037	—	Deutliche Sp.
1,0 m unter der Oberfläche . . .	58	0,585	Spur	—	Spur
Limmat	45	0,502	0,0020	—	Deutliche Sp.
Limmat, 1,0 m unter der Oberfläche	548	0,614	0,0020	—	Spur
Limmat, 10 m unt. d. Oberfläche 2 m über dem Grunde	508	0,468	0,0018	—	Spur
Limmat, 9 m unt. d. Oberfläche 2 m über dem Grunde	346	0,585	0,0032	—	Spur
Limmat über dem Filtereinlauf I.	168	0,590	Spur	—	Spur
Limmat über dem Filtereinlauf II.	314	0,468	0,0018	—	Spur
Limmat über dem Filtereinlauf III.	30	0,531	Spur	—	Spur
Quellen:					
Kindhausen	3425	0,358	0,0032	Spur	Geringe Spur
Bollenhof	182	0,387	Spur	Spur	Deutliche Sp.
Birmensdorf	31	0,238	Spur	Spur	Spur
Tugsteinkopf	17	0,447	0,0036	Spur	Spur
Ober-Albis	36,5	0,358	Spur	Spur	Spur
Unter-Albis	9,5	0,387	0,0035	Starke Sp.	Spur
Unter-Reng	17,5	0,268	Geringe Sp.	Starke Sp.	Starke Spur

Es sind nur die Wässer berücksichtigt, welche sofort nach der Entnahme untersucht wurden. Salpetrige Säure fehlte immer. Die Zeit der Untersuchung war sehr verschieden.

[1]) Die Wasserversorgung von Zürich 1885. Cramer, Bericht über den Bakteriengehalt verschiedener Wässer.

VI.

Bakteriengehalt und chemische Analyse von Brunnenwässern in Belgard. Zeit der Untersuchung: die Sommermonate[1]).

		Milligramme in 100 ccm					1883		1886	
		Ammoniak	Chlor	Salpetersäure	salpetrige Säure	Abdampfrückstand	Kaliumpermanganatverbrauch	Keimzahl im Cubikcentimeter	Kaliumpermanganatverbrauch	Keimzahl im Cubikcentimeter
Leitungswasser aus Leitznitz und Strille	I.	0	Spur	Spur	Spur	50	1,76	3 300	1,6	1 600
	II.	0	„	„	„	50	1,76	2 800	1,6	2 000
	III.	0	„	0	„	125	1,00	1 000	1,2	2 400
	IV.	0	„	0	„	100	1,60	1 500	1,4	27 000
	V.	0,05	„	0	0,025	100	1,60	3 800	1,6	26 000
Leitznitzwasser .		0	„	Spur	Spur	50	1,60	24 000	—	—
Schlecht verschlossene Brunnenkessel von fünf Tiefbrunnen	I.	0	3,50	0,05	0,012	50	1,60	13 200	1,6	5 000
	II.	0	3,50	0,011	0,05	55	1,09	40 000	2,0	6 000
	III.	0,20	4,00	m. a. 0,40	m. a. 0,40	76	1,20	74 800	1,0	200 000 800 000
	IV.	m. a.[2]) 0,20	4,0	m. a. 0,40	m. a. 0,40	78	1,32	75 000	3,0	3 080 67 000
	V.	0	0,50	Spur	Spur	48	0,76	5 700	—	—
Flachbrunnen	I.	0,30	3,50	0,05	0,012	185	3,80	4 500	3,6	67 000
	II.	0,05	4,00	0,05	0,025	140	1,20	4 500	1,6	22 000
	III.	0,20	3,50	0	0,025	155	1,50	5 000	2,4	16 000
	IV.	1,00	4,00	0,025	0,025	225	3,68	9 000	3,6	9 600
	V.	1,00	4,00	0,50	0,50	170	3,64	9 300	3,8	1 800
	VI.	0,20	3,00	0,10	0,05	100	3,00	10 000	3,4	80 000
	VII.	m. a. 0,20	4,00	Spur	Spur	75	1,20	12 000	2,4	8 000
	VIII.	0,10	0,50	0,05	0,012	125	1,90	15 000	3,0	2 000
	IX.	0,20	3,00	0,15	0,10	225	3,00	18 000	3,0	5 000
	X.	0,40	3,50	Spur	Spur	150	4,00	23 000	4,0	32 000
	XI.	0,20	4,00	„	m. a. 0,40	226	4,55	23 000	5,0	140 000
	XII.	0,20	3,5	0,10	Spur	160	3,00	30 000	3,6	3 000
	XIII.	m. a. 0,20	4,00	m. a. 0,40	„	500	2,60	35 000	3,0	5 000
	XIV.	0	3,00	0,05	0,075	155	1,80	35 000	1,8	50 000
	XV.	Spur	0,50	Spur	Spur	100	2,56	7 800	—	—
	XVI.	m. a. 0,20	4,0	m. a. 0,40	m. a. 0,40	80	1,20	130 000	—	—

[1]) Emanuel Roth, Bakteriologische Trinkwasser-Untersuchungen. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin. 1885, 43. Bd., 2. H. u. 1887, 47. Bd., 1. H.

[2]) m. a. = mehr als.

VII.

Keimzahl und organische Substanz im Petersburger Fluss-, Canal- und Trinkwasser.

Zeit der Untersuchung: September, October, November[1]).

Art des Wassers:	Keimzahl	Milligramme Kaliumpermanganat pro 100 ccm
Newawasser I. Untersuchung	1500	3,45
II. „	1040	3,39
III. „	312	3,08
Kleine Newa I. „	4836	3,76
II. „	5772	3,82
Canal Fontanka I. „	10 504	3,51
II. „	21 632	5,11
Neue Wasserleitung I. Untersuchung ..	3120	2,58
II. „ ..	2730	2,52
III. „ ..	832	2,52

Angaben über Ammoniak etc. finden sich nicht. Die Newa und der Ladogasee sind nach Poehl reich an Humussubstanzen, daher die hohe Oxydirbarkeit.

VIII.

Keimzahl, Kochsalz- und Salpetersäuregehalt von 119 Brunnen des Kreises Höchst a. M.

Zeit der Untersuchung: die Wintermonate[2]).

Gehalt an:	Milligramme in 100 ccm	Zahl der Brunnen	Keimzahl pro Cubikcentim.	Gehalt an:	Milligramme in 100 ccm	Zahl der Brunnen	Keimzahl pro Cubikcentim.
Kochsalz	01—10	98	216	Salpetersäure	0,1—10	99	214
„	10—20	17	216				
„	20—30	4	145	„	10—20	16	224
				„	20—30	4	145

Die zur Oxydation der organischen Substanzen erforderliche Menge von Kaliumpermanganat betrug nur viermal mehr als 1 mg auf 100 ccm Wasser.

---

[1]) Poehl, Mittheilungen aus dem physiol.-chemischen Laboratorium zu St. Petersburg. I. Theil 1884.

[2]) Grandhomme. Der Kreis Höchst a. M. in gesundheitlicher und gesundheitspolizeilicher Beziehung.

IX.

De Blécourt[1]) untersuchte im März, April und Juni 1885 83 verschiedene Brunnen Groningens. Die bakteriologische Prüfung geschah unter Anwendung des Koch'schen Plattenverfahrens. Die organische Substanz wurde nach der Methode von Kubel ermittelt; nur bei 16 Brunnen kam eine etwas abweichende Art der Bestimmung in Anwendung. Die Resultate sind folgende:

Verbrauchte Milligramme Kaliumpermanganat pro 100 ccm	Brunnenzahl	Durchschnittliche Keimzahl im Cubikcentimeter	Maximum im Cubikcentimeter	Minimum im Cubikcentimeter
zwischen 6,8 und 6,0 mg	4	60	193	7
„ 6,0 „ 5,0 „	5	898	2547	62
„ 5,0 „ 4,0 „	8	902	1567	16
„ 4,0 „ 3,0 „	20	1307	6790	55
„ 3,0 „ 2,0 „	28	1470	4285	21
„ 2,0 „ 1,0 „	17	975	3475	80
0,98 „	1	338	—	—

Ueber den Befund an Ammoniak, Chlor, salpetriger Säure und Salpetersäure finden sich nur allgemeine Angaben: Spur, schwach, deutlich, stark.

X.

Link[2]) untersuchte 47 Brunnen Stettins und erhielt folgende Resultate:

Verbrauchte Milligramme Kaliumpermanganat pro 100 ccm	Brunnenzahl	Durchschnittliche Keimzahl im Cubikcentimeter	Maximum im Cubikcentimeter	Minimum im Cubikcentimeter
9,32	1 (3 Beobachtungen)	18 000	27 400	600
zwischen 4,0 und 3,0	3	1 270	3 240	12
„ 3,0 „ 2,0	2	1 920	1 970	1890
„ 2,0 „ 1,0	5	717	2 070	53
unter 1,0	36	1 036	10 800	24

[1]) De Blécourt, Quantitatif bacteriologische onderzoekingen over het Groninger grond-en leidingswater. Groningen 1885.

[2]) Beiträge zur bakterioskopischen Wasseruntersuchung. Archiv der Pharmacie, 24. Bd., Heft 4, 1886.

X a.

Es können nicht alle Zahlen der Link'schen Tabellen einzeln angeführt werden, doch mögen einige Erwähnung finden, um genauer zu zeigen, wie die Bakterienzahl sich zu der Menge von organischer Substanz, Ammoniak, Chlor, Salpetersäure und Härte stellt.

Nummer	Brunnen	Datum	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm: Kalium-permanganat-verbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure [1]	Deutsche Härte-grade
		1884						
1	Schneckenthorcaserne . .	11./8.	1 150	0,57	0,07	16,00	8,00	26
3	Vor d. Königsthorcaserne	21./7.	1 040	0,79	0	13,00	13,70	25
		1885						
3	dito	2./11.	360	0,68	0	22,50	26,66	32
4	Casino	2./7.	3 240	3,51	0	34,79	32,00	85
5	Petrikirchplatz	1./9.	420	0,88	0	5,50	4,80	19
9	Frauenthorcaserne . . .	28./10.	60	0,42	0	3,954	0,50	16
17	Putzstrasse	10./11.	93	0,62	0	9,94	36,30	52
18	Artilleriecaserne	4./11.	1 800	0,28	0	4,26	0,50	17
23	Unterer Rosengarten . .	11./11.	90	0,68	0	19,88	2,90	25
24	Oberer Rosengarten . . .	11./11.	30	0,25	0	3,90	0	14
33	Lastadie Nr. 93	14./11.	600	9,32	3,50	57,50	Spur	30
33	dito	11./12.	27 400	—	—	—	—	—
33	dito	21./12.	26 000	—	—	—	—	—

XI.

Keimzahl und chemische Analyse der Rastatter Wässer. Zeit der Untersuchung: die Wintermonate [2]).

Entnahme	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm: Kalium-permanganat-verbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpeter-säure
Pumpbrunnen	137	—	—	—	—
»	52	—	—	—	—
»	87	0,69	0	weniger als 3,00	0
»	392	0,94	0	»	0
»	8160	1,13	0	»	0
»	59	0,9	0	3,00	0
»	164	0,0	0	Spur	0
»	63	1,54	0	weniger als 3,00	0
»	104	1,45	0	»	0
»	238	—	—	—	—

[1]) Salpetrige Säure war nur fünfmal in Spuren vorhanden.

[2]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Heft II, 1886. Erfahrungen über den Keimgehalt brauchbarer Trink- und Nutzwässer. Ergebnisse des Versuches einer Sammelforschung. Berichterstatter Stabsarzt Dr. Steinberg.

XII.

Keimgehalt und chemische Analyse einiger Wässer aus Pumpbrunnen der Stadt Mainz[1]).

Nr.	Datum	Benennung und Bezugsort	Keimzahl	Milligramme in 100 ccm: Kalimpermanganatverbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure	Rückstand
	1885							
4	18./6.	Pumpbrunnen in der Bocksgasse	9	0,435	0	17,3	15,9	148,0
6	18./6.	Pumpbrunnen in der Liebfrauenstrasse	759	0,514	deutlich	5,2	6,0	68,0
8	22./6.	Pumpbrunnen am Markt vor der Apotheke	über 1000	0,672	0	12,4	10,1	96,0
11	23./6.	Pumpbrunnen in der Bauerngasse	373	0,711	0	10,4	10,3	93,0
12	24./6.	Pumpbrunnen i. Hopfengarten	unzählbar	0,356	0	5,5	8,6	74,0
15	24./6.	Pumpbrunnen im Hollagässchen	9	0,474	0	7,9	10,6	91,0
17	27./6.	Pumpbrunnen auf der Insel	3	0,316	0	1,7	1,7	36,0
20	29./6.	Pumpbrunnen auf dem Flachsmarkt	274	0,632	0	3,8	3,9	53,0
21	29./6.	Pumpbrunnen in der Synagogenstrasse	276	0,593	Spur	18,0	12,6	120,0
25	1./7.	Pumpbrunnen i. d. Adlergasse	12	0,356	0	9,7	17,6	102,0
26	1./7.	Pumpbrunnen auf dem Acker	0	0,395	0	3,8	4,6	52,0
29	4./7.	Pumpbrunnen in der Münstergasse	1485	0,435	0	6,6	2,3	73,0
36	11./7.	Brunnen der Rose	353	0,869	stark	13,5	22,7[2])	127,0
38	15./7.	Pumpbrunnen in der Kappelhofstrasse	3	0,395	0	7,8	7,9	84,0
43	18./7.	Artesischer Brunnen, Hopfengarten	4	0,316	Spur	2,1	Spur	48,0
45	21./7.	Pumpbrunnen in der Schiessgartenstrasse	1768	0,711	stark	6,2	0,6	84,0
48	22./7.	Pumpbrunnen in der Zanggasse	148	0,514	stark	4,2	1,7	57,0
56	28./7.	Pumpbrunnen im Kurfürstlichen Schloss	unzählbar	0,672	Spur	11,1	13,0	115,0
58	1./8.	Pumpbrunnen auf dem neuen Friedhofe	18	0,435	0	2,8	2,5	36,0
62	3./8.	Pumpbrunnen auf dem Viehhofe	18	0,751	0	11,8	9,6	130,0

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Heft II, 1886, Erfahrungen u. s. w. Berichterstatter Dr. Egger, Vorstand des chemischen Untersuchungsamtes zu Mainz.

[2]) Als Trinkwasser polizeilich beanstandet.

XIII.

Keimzahl und chemische Analyse einiger Wässer der Stadt Rudolstadt. Zeit der Untersuchung: Juli 1885 und September 1887 [1]).

Entnahmestelle	Temperatur	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm				
			Kaliumpermanganatverbrauch	Trockenrückstand	Chlor	Salpetersäure	Kalk
Neue Wasserversorgung. Grundwasser der „Grossen Wiese“ . . .	10,6	15	0	17,0	0,85	0	5,5
Cumbachquelle (Röhrenbrunnen)	11,5	25	0	24,5	1,10	0	8,8
Schaalaquelle (Quelle mit gemauerter Kammer) .	10,4	43	0	50,2	1,30	0	16,9
Saale (5 m vom Ufer, 10 cm unter der Oberfläche)	22,9	890	2,23	15,4	1,00	0	3,5
ö. Pumpbrunnen als „gut“ angegeben, Saalgasse .	13,2	47 000 54 000	0,58	108,3	13,10	12,40	29,6
ö. Pumpbrunnen Gymnasium	10,0	86	0,3	164,7	23,4	18,3	34,1
ö. Pumpbrunnen Debrastrasse	9,6	32	0,67	165,0	20,6	12,2	36,9
ö. Pumpbrunnen Untere Mühle	9,6	782	0,05	50,5	3,2	2,2	17,9
ö. Pumpbrunnen Hanke	10,0	290	0,25	87,7	8,5	10,0	21,2
ö. Pumpbrunnen Unter.-Markt	10,0	460	0,4	177,5	26,9	14,0	42,2
ö. Pumpbrunnen Altstadt	9,0	60	0,16	93,5	8,5	9,0	14,3
ö. Pumpbrunnen Jenerstrasse	9	86	0,261	77,2	6,4	4,6	21,0
ö. Pumpbrunnen Angerstrasse	8	1050	0,7	155,0	22,0	29,1	28,7
ö. Pumpbrunnen Armenhaus	9	4454	0,94	203,0	35,7	20,6	38,7
ö. Pumpbrunnen Brauhaus	8	9100	0,46	133,0	11,3	17,8	37,7
ö. Pumpbrunnen Weinbergstrasse	9	55	0,17	47,5	3,5	5,5	15,8

Ammoniak fehlte bis auf eine Spur in der Saale und im Brunnen der Saalgasse.

[1]) Aus den Acten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes und des hygienischen Instituts zu Jena.

XIV.

Keimzahl und chemische Analyse des Wassers der neuen Leitung zu Gotha [1]).

Entnahme	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm			
		Kaliumpermanganatverbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure
Neue Leitung	9, 50, 14, 19, Carolusquelle	0	0	0,21	0
	7, 20, 12, Gespring	0	0	0,15	0

XV.

Keimgehalt und chemische Analyse einiger Mineralwässer und des Leitungswassers von Wiesbaden. Zeit der Untersuchung: Mai und Juni [2]).

Entnahme	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm			
		Kaliumpermanganatverbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure
Gebirgsquellen, bezw. Stollen des Wiesbadener Wassers	1 ; 3 4 ; 2 1 ; 3 3 ; 0 4 ; 1	0,20—0,40	0	—	Spur
Von der Oberfläche des 2. Sammelbehälters	5				Spur
Aus der Tiefe desselben	15				
Aus Auslasshähnen in der Stadt	66 ; 23 13 ; 23 36 ; 56				

1) Die chemische Analyse ist von C. Reichardt 1878 ausgeführt, die Keimzahl ist von Dr. Becker, Medicinalrath in Gotha, angegeben. — Heft II der Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt, Erfahrungen u. s. w.

2) von Malapert-Neufville, Bakteriologische Untersuchungen der wichtigsten Quellen der städtischen Wasserleitung zu Wiesbaden, sowie einer Anzahl Mineralquellen. Ztschr. f. analyt. Chem. von Fresenius 1886, I. Heft.

Entnahme	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramme in 100 ccm			
		Kaliumpermanganatverbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpetersäure
Mineralwasser von Schlangenbad	2 ; 51 5 ; 0	0	0	—	0
Stollenquelle	1200				
Marienquelle (das Wasser dieser Quellen ist durch anderes zugeleitetes Wasser verunreinigt)	sehr viele	0	0	—	sehr geringe Spur
Mineralquellen von Schwalbach	28 ; 118 16	Spur	0	—	0
Mineralwasser zu Soden	7 ; 12 20 ; 13 16	Spur	Spur	—	Spur
Mineralwasser zu Weilbach	16 ; 25	Spur	Spur	—	Spur

XVI.

Keimgehalt und chemische Analyse einiger Brunnenwässer der Stadt Hanau. Zeit der Untersuchung: September 1885[1]).

Nummer	Mikroorganismen pro Cubikcentimeter	Milligramme pro 100 ccm					
		Rückstand	Chlor	Verbrauchtes Kaliumpermanganat	Ammoniak	Salpetrige Säure	Salpetersäure
1	500	28,5	3,5	1,700	—	Spur	—
2	15	31,6	Spur	0,28	—	—	Spur
3	20	34,5	3,5	1,93	sehr viel	etwas	1,0
4	20	38,0	4,6	0,95	Spur	Spur	1,2

[1]) Heraeus. Ueber das Verhalten der Bakterien im Brunnenwasser, sowie über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Bakterien. Zeitschr. für Hygiene, Bd. I, Heft 2.

Nummer.	Mikroorganismen pro Cubikcentimeter	Milligramme pro 100 ccm					
		Rückstand	Chlor	Verbrauchtes Kaliumpermanganat	Ammoniak	Salpetrige Säure	Salpetersäure
5	12	45,4	4,5	0,47	—	viel	6,3
6	120	46,4	3,5	1,00	—	—	—
7	400	47,0	3,5	1,17	—	—	6,8
8	470	48,0	6,5	1,30	viel	etwas	3,8
9	50	57,0	8,0	1,84	viel	etwas	5,18
10	16	57,5	7,6	0,98	Spur	etwas	3,75
11	25	57,5	5,3	0,86	Spur	etwas	5,12
12	350	57,8	6,4	1,29	etwas	etwas	3,6
13	125	60,7	10,6	1,46	viel	etwas	6,4
14	14	66,3	7,1	1,07	etwas	Spur	1,2
15	400	68,5	7,8	0,83	etwas	etwas	8,5
16	105	71,1	10,5	0,89	etwas	Spur	5,46
17	130	71,5	10,6	1,10	Spur	etwas	3,0
18	570	73,0	9,7	1,22	viel	etwas	5,0
19	75	75,0	7,0	1,0	nur	Spur	11,2
20	20	79,0	10,2	1,07	etwas	etwas	8,7
21	150	83,0	12,0	0,89	etwas	etwas	12,0
22	200	85,5	11,8	1,24	viel	Spur	4,7
23	170	86,5	10,8	0,86	Spur	etwas	11,7
24	1800	90,0	13,1	1,46	etwas	etwas	7,8
25	85	100,5	15,7	0,97	etwas	viel	8,5
26	550	101,5	19,8	0,95	etwas	etwas	11,2
27	206	107,8	16,5	1,04	etwas	etwas	16,0
28	95	116,5	17,0	1,69	etwas	etwas	16,8
29	140	203,5	38,5	8,10	sehr viel	viel	32,8

Nach den im vorigen Abschnitt erläuterten Erfahrungen, welche über die Entwickelung und Vermehrung der Bakterien und ihr geringes Nahrungsbedürfniss vorliegen, war es von vornherein unwahrscheinlich, dass ein genaues Zusammengehen der Anzahl der in den natürlichen Wässern vorkommenden Mikroorganismen mit dem Gehalt der Wässer an gelösten Stoffen bestehen würde.

Die in den obigen Tabellen mitgetheilten Zahlen bestätigen diese Voraussetzung.

Als zuerst die bakteriologische Forschung sich mit der Wasseruntersuchung beschäftigte, war die allgemeine Ansicht, dass die Zahl der Mikroorganismen zu den chemischen Eigenschaften des Wassers in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältniss stehe, dass ein „gutes“ Wasser wenige, ein „schlechtes“ Wasser viele Spaltpilze in sich berge. Man vermuthete, dass dasjenige Wasser, welches viel mineralische und organische Substanzen enthält, als guter Nährboden auch viele Bakterien enthalten müsse, und sah das an jenen Stoffen arme Wasser für ein schlechtes Nährsubstrat an, in welchem nur wenige Bakterien gedeihen können. Spätere Untersuchungen ergaben, dass durchaus nicht immer hohe Keimzahl mit hohem chemischem Gehalt und niedrige Keimzahl mit geringem Gehalt an gelösten Stoffen zusammenfällt. Nun kam die oben erwähnte Ansicht ins Wanken, und Bolton konnte, auf Grund seiner des Oefteren erwähnten Versuche, die gegentheilige Behauptung aufstellen: „die chemische Beschaffenheit des Wassers kommt für die Zahl der Bakterien nicht in Betracht“. Zur Zeit neigen die meisten Forscher der Ansicht Bolton's zu, und die Meinung ist weit verbreitet, dass die Zahl der Mikroorganismen über die chemische Beschaffenheit nichts aussage, dass beide in gar keinem Zusammenhang mit einander stehen.

Ob diese Anschauung die richtige ist, kann man in zweifacher Weise festzustellen suchen, durch Prüfung der in diesem Capitel enthaltenen Zahlenreihen, und durch Erwägungen, welche sich an die im vorigen Abschnitt dargelegten Untersuchungen knüpfen.

Bezüglich ihres Nahrungsbedürfnisses lassen sich die Bakterien in zwei grosse Gruppen theilen, von denen die eine diejenigen Organismen umfasst, welche sehr geringe, die andere diejenigen, welche grosse Ansprüche an ihr Nährmaterial stellen. Finden sich nur Bakterien der ersten Gattung in einem Wasser, so wird unabhängig von der chemischen Beschaffenheit — unter sonst günstigen Verhältnissen — eine Vermehrung eintreten, also nach einiger Zeit eine hohe Keimzahl resultiren. Gelangen beide Gattungen in ein Wasser, was gewöhnlich der Fall sein dürfte, so überwiegt im Kampfe um das Dasein die anspruchslosere; das Resultat ist somit dasselbe wie im ersteren Falle. Es kann sich dabei ereignen, dass im Anfange die anspruchslosen Mikroben, die „Wasserbakterien“, durch die übrigen Mikroorganismen zurückgehalten werden; wenn aber diese in dem schlechten Nährmedium

anfangen zu kränkeln, so drängen sich die genügsamen Wasserbakterien rasch in den Vordergrund.

In den beiden soeben erörterten Fällen ist die Beschaffenheit des Wassers irrelevant. Das beste, reinste Wasser ist für die dominirende Art ein genügendes Nährmaterial; wir können daher aus der Zahl der Organismen keine Schlüsse auf die Menge des vorhandenen Nährmaterials ziehen. Ob die Zahl eine hohe oder niedrige ist, hängt von anderen Einflüssen ab.

Gelangen nur anspruchsvolle Arten in ein Wasser, so ist die chemische Beschaffenheit des letzteren entscheidend. Je mehr und je verschiedenartigere Nährstoffe in einem Wasser vorhanden sind, um so mehr Arten von Organismen und um so mehr Einzelwesen werden sich darin entwickeln können. Die Entwickelung der Mikroben ist in diesem Falle nicht, wie die Vermehrung der eigentlichen Wasserbakterien, unbegrenzt, sie hört vielmehr mit dem Verbrauch des guten Nährmaterials auf.

Scharfe Grenzen zwischen den beiden besprochenen Gruppen von Mikroorganismen lassen sich indessen nicht ziehen; es existiren wahrscheinlich unzählige Uebergänge und thatsächlich dürfte es nicht viele Wässer geben, welche nicht mindestens einer darin vorhandenen Bakterienart zusagendes Material zu ausgiebiger Vermehrung bieten. Dazu kommt noch, dass, wie bereits erwähnt, die Temperatur bei der Vermehrung eine bedeutende Rolle spielt. Es giebt z. B. viele Arten von Bakterien, welche in einem relativ schlechten Nährmedium sich bei 20° gut vermehren, bei 15° jedoch nicht; bringt man diese Bakterien bei 15° in bessere Nährsubstrate, so gedeihen sie gleichfalls gut. Je niedriger also die Temperatur ist, um so mehr sinkt die Zahl der Organismen, welche im Wasser zu gedeihen vermögen.

Aus den vorstehenden Erläuterungen ergiebt sich, dass die chemische Eigenart der Wässer auf die Artenzahl der Mikroorganismen von Einfluss, auf die Zahl der Individuen jedoch ohne Belang sein wird, sofern die Möglichkeit gegeben ist, dass Mikroorganismen leicht in das betreffende Wasser gelangen, weil dann bestimmt anspruchslose, sich stark vermehrende Wasserbakterien bald eindringen werden. Sind die Wässer vor dem Eindringen von Keimen gut geschützt, so werden sie um so weniger Bakterien enthalten, je reiner sie sind, vorausgesetzt, dass nicht sehr anspruchslose Wasserbewohner sich unter den ersten Eindringlingen befunden haben.

Wie stellt sich nun die Beobachtung zu den vorstehenden Deductionen?

Bei der Beantwortung dieser Frage stossen wir auf Schwierigkeiten; denn die Mengen der Bakterien pro Cubikcentimeter, welche in den Tabellen verzeichnet sind, stellen die Resultanten dar aus verschiedenen Bedingungen. In der verzeichneten Mikroorganismenzahl liegt nicht nur der Ausdruck für den Einfluss vor, welchen die chemische Zusammensetzung ausübt, sondern der Ausdruck für die Summe aller Factoren, welche auf die Einführung und Erhaltung der Bakterien einwirken. Bei einem Canalwasser, bei einem Fluss- und Seewasser ist die Bedeutung der chemischen Beschaffenheit verschwindend gering gegenüber dem unberechenbaren Einfluss, welchen allerlei Zufälligkeiten, z. B. die Zuströmung von bakterienhaltigem Schmutzwasser, ausüben. Der Bakteriengehalt der Quellen ist vor Allem von der mehr oder minder grossen Wirkung der Bodenfiltration abhängig. Daher sind alle die erwähnten Wässer und Quellwässer von vornherein von der Besprechung auszuscheiden. Es bleiben somit einzig die Brunnen zur Lösung der Frage, und es ist zu entscheiden, ob diese für den gedachten Zweck geeignet sind. Die aufgeführten Brunnen sind alle, mit vielleicht wenigen Ausnahmen, als gegen gröbere Verunreinigungen genügend geschützt anzusehen; die Temperatur ihrer Wässer schwankt nur innerhalb geringer Grenzen und die meisten Brunnen werden stetig benutzt, so dass ein mässiger Wasserwechsel darin stattfindet. Die Factoren, auf welche es bezüglich der Menge der in einem Wasser enthaltenen Bakterien hauptsächlich ankommt, sind somit im grossen Ganzen als gleichartig anzusehen und nicht so wechselnd, dass nicht eine Vergleichung mit Rücksicht auf den chemischen Befund Aussicht auf Erfolg bietet. Am meisten dürfte noch die Benutzung der Brunnen differiren.

Für die Entscheidung der vorliegenden Frage würde die bakteriologische Bestimmung nach völligem Auspumpen der Brunnen absolut unbrauchbar gewesen sein, weil unter diesen Umständen die filtrirende Wirkung des Bodens und nicht die Einwirkung der chemischen Beschaffenheit des Wassers zur Anschauung gekommen wäre.

Besser wäre es gewesen, wenn sämmtliche Brunnen vor der Untersuchung eine bestimmte, gleich lange Zeit nicht benutzt worden wären, eine Bedingung, die allerdings schwer zu erfüllen sein dürfte. In Folge der Verschiedenheit in der Benutzung werden Unterschiede hervortreten müssen, welche bei der Vergleichung der einzelnen Brunnen unter sich recht störend sind, die aber bei der Vergleichung von Brunnengruppen sich gegenseitig ausgleichen.

Von den anorganischen Stoffen interessiren in erster Linie die Calcium- und Magnesiumsalze, weil diese am häufigsten und in relativ grosser Menge im Wasser vorkommen. Leider finden sich nur bei wenigen Autoren Angaben über dieselben, so dass sich grössere Zahlenreihen, welche bei diesen Berechnungen allein einen Werth beanspruchen dürfen, nicht zusammenstellen lassen. Etwas mehr Rücksicht ist auf die Trockensubstanz genommen. Da diese zum grössten Theil aus anorganischen Stoffen besteht, so kann sie um so mehr mit herangezogen werden, als es sich hier nur um annähernde Werthe handelt.

Zur Verfügung stehen die Resultate der Untersuchungen von vier Städten und einem Kreis mit im Ganzen 277 Brunnen.

Belgard.

Brunnenzahl	Milligramme Trockenrückstand, in 100 ccm	Mikrobenzahl, im Cubikcentimeter
4	50 — 100	zwischen 4500 und 130000
3	100 — 150	
5	150 — 200	
3	200 — 250	
1	500	

Mainz.

Brunnenzahl	Milligramme Trockenrückstand, in 100 ccm	Mikrobenzahl, im Cubikcentimeter
10	0 — 50	61
32	50 — 100	261
26	100 — 150	250
1	150 — 200	12
1	200	46

Hanau.

Brunnenzahl	Milligramme Trockenrückstand in 100 ccm	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter	Brunnenzahl	Härtegrade	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
8	0 — 50	206	3	0 — 10	145
16	50 — 100	273	17	10 — 20	183
4	100 — 150	213	7	20 — 30	200
1	203	140	1	40 — 50	1800
			1	50	90

Stettin.

Brunnenzahl	Härtegrade	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
1	0 — 10	536
30	10 — 20	1695
14	20 — 30	1910
1	30 — 40	720
2	40 — 50	80
1	50 — 60	93

Höchst.

Brunnenzahl	Härtegrade	Mikrobenzahl im Cubikcentimeter
8	0 — 10	120
90	10 — 20	240
21	20 — 30	228

Betrachtet man die in den Tabellen Seite 499 bis 511 aufgeführten Einzelzahlen, so ergiebt sich, dass regemässige Beziehungen zwischen Salz- und Keimgehalt nicht obwalten. Bald ist eine hohe Bakterienzahl mit hohem Trockenrückstand vereint, bald findet sich eine niedrige Keimzahl bei geringer Härte, dann wieder geringe Härte mit hohem Gehalt an Bakterien u. s. f.

Nimmt man nun die nebenstehenden Durchschnittswerthe des Trockenrückstandes bezw. der Härte an den verschiedenen Orten und betrachtet jeden Ort für sich, so stellt sich heraus, dass die Grösse des Trockenrückstandes keine durchschlagende Einwirkung auf den Keimgehalt ausübt. Jedoch fällt regelmässig der niedrigste durchschnittliche Trockenrückstand mit der niedrigsten durchschnittlichen Keimzahl zusammen.

Vergleicht man die fünf angeführten Orte unter sich, so hat Belgard den höchsten Trockenrückstand und die höchste Keimzahl. Stettin unterscheidet sich bezüglich der Härtegrade seiner Wässer nicht wesentlich von den drei anderen Bezirken, doch ist die Bakterienzahl dort eine erheblich höhere. Mainz, Hanau und Höchst bieten weder grössere Unterschiede in der Härte noch in der Menge der Bakterien. Der Kreis Höchst zeichnet sich durch eine grosse Gleichmässigkeit in der Härte seiner Wässer und auch im Bakteriengehalt aus. Schwankungen in der Menge der Mikroorganismen, wie sie an anderen Orten so häufig sind, kommen dort fast gar nicht vor. Der Kreis Höchst umfasst nur Dörfer und kleine Städte.

Zwei Substanzen, welchen man als Producten der regressiven Metamorphose eine grosse Bedeutung beilegt, sind das Ammoniak und die salpetrige Säure.

Ob jedoch diejenigen Wässer, welche grössere Mengen dieser beiden Stoffe enthalten, auch viel Mikroorganismen bergen, muss dahingestellt bleiben. Von den in den vorstehenden Tabellen angeführten, gleichzeitig chemisch und bakteriologisch untersuchten Wässern enthalten zu wenige Ammoniak und salpetrige Säure, als dass man einen derartigen, auf Beobachtungen gestützten Vergleich schon jetzt anstellen kann.

Da durch eine ausgiebige Bodenfiltration wohl die Mikroorganismen, nicht aber Chlor und Salpetersäure aus dem Wasser entfernt werden, so ist es ohne Weiteres verständlich, dass sich in manchen Wässern, trotz hohen Gehaltes derselben an Chloriden und Nitraten, nur wenig Mikroorganismen vorfinden. Andererseits hindern Kochsalz und Salpetersäure an sich eine ausgiebige Vermehrung der Bakterien nicht; es kann somit hoher Kochsalz- und Salpetersäuregehalt auch mit hoher Keimzahl zusammenfallen. Die Richtigkeit dieser Anschauungen ergiebt sich sowohl aus dem Vergleich der Einzelzahlen als auch der Durchschnittswerthe.

Vergleicht man die einzelnen Orte, so ersieht man, dass die Stadt mit der grössten Keimzahl, Belgard, den niedrigsten Kochsalz- und Salpetersäuregehalt hat, während Mainz mit einer sehr geringen Menge von Bakterien viel Kochsalz und Salpetersäure in seinen Brunnenwässern enthält. Beweisend für die Regellosigkeit sind weiter die Befunde im Kreise Höchst. Der Boden desselben enthält an einzelnen Stellen Kochsalz und Salpeter als natürliche Bestandtheile; gleichwohl macht sich ein Einfluss dieser Salze auf die Zahl der Bakterien durchaus nicht geltend.

Den organischen Substanzen hat man bei den hier in Betracht zu ziehenden Untersuchungen von jeher besondere Beachtung geschenkt, weil sie als das hauptsächlichste Nährmaterial der Spaltpilze angesprochen werden.

Beziehungen zwischen der Anzahl der Bakterien und der Menge der organischen Stoffe im Wasser aufzufinden, bietet um deswegen besondere Schwierigkeiten dar, weil mannichfaltig verschiedene organische Verbindungen in das Wasser gelangen und, wie früher erläutert, eine genaue quantitative Bestimmung ihrer Gesammtmenge nicht unter allen Umständen ausführbar ist. Bislang hat man sich daher darauf beschränkt, zu prüfen, ob Beziehungen zwischen den durch die organischen Stoffe des Wassers reducirten Kaliumpermanganatmengen und der Anzahl der vorhandenen Bakterien zu constatiren sind.

Wenn man bei dem Vergleich von Einzelzahlen ausgeht, so ergiebt sich absolute Unregelmässigkeit. Unvermittelt stehen hohe

und niedrige, den Bakteriengehalt anzeigende Zahlen neben den gleichen Mengen von Kaliumpermanganat. So finden sich z. B. 10 800 und 24 Bakterien bei einem Kaliumpermanganatverbrauch von 0,4 mg, während bei 140 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser das eine Mal 8,1, das zweite Mal 0,3 mg Kaliumpermanganat von den organischen Substanzen in 100 ccm Wasser reducirt werden.

Auch die Vergleichung grösserer Gruppen an demselben Orte lässt einen prägnanten Unterschied nicht erkennen. Ordnet man die Zahlen nach dem Kaliumpermanganatverbrauch in der Weise, wie dies Seite 506 für Groningen und Stettin geschehen ist, so ergiebt sich, dass die Zahl der Mikroorganismen nicht wesentlich ansteigt, wenn pro 100 ccm Wasser 1 mg Kaliumpermanganat mehr verbraucht wird. Hanau besitzt 13 Brunnen mit einem Kaliumpermanganatverbrauch unter 1 mg auf 100 ccm Wasser und 15 von 1 mg bis 2 mg; für die ersteren Wässer beträgt die durchschnittliche Bakterienzahl 134, für die letzteren 330. Diesen Zahlen stehen die von Groningen gegenüber, wo dem Mehr an Kaliumpermanganat ein Weniger an Bakterien entspricht, so dass sich also keine Regelmässigkeit ergiebt.

Etwas anders stellt sich das Ergebniss, wenn man die Städte unter einander vergleicht. Den durchschnittlich höchsten Gehalt an oxydirbaren Substanzen haben Belgard und Groningen; ihre Keimzahlen sind ebenfalls die höchsten. Da Belgard auf Torf liegt, so werden sich unter den organischen Substanzen auch viel ausgesprochene Humuskörper befinden; es ist nicht ausgeschlossen, dass gerade diese ein gutes Nährmaterial für die Mikroorganismen abgeben.

Ueber Leitmeritz und Gotha liegen keine, über Rastatt nur wenige, die chemische Beschaffenheit des Wassers berührende Angaben vor, wesshalb wir diese Städte unberücksichtigt lassen. Dann folgen der Bakterienzahl nach die Stettiner Wässer, ihre Oxydirbarkeit ist jedoch geringer als die der Wässer Hanaus. Mainz und Höchst zeichnen sich wiederum durch ihren geringen Keimgehalt, Mainz im Durchschnitt mit 306, Höchst mit 214 Bakterien pro Cubikcentimeter Brunnenwasser aus. Bei Mainz ist in 64 Brunnen dreimal, bei Höchst mit 119 Brunnen nur viermal die Grenze von 1 mg Kaliumpermanganat auf 100 ccm überschritten.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass sowohl bei der Einzelbeobachtung als auch bei der Vergleichung von Gruppen an demselben Ort ein Zusammenhang zwischen der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers und der Zahl

der darin vorhandenen Bakterien nicht zu constatiren ist; aber die Orte, deren Wässer die stärksten Reactionen auf organische Substanzen gaben, hatten auch die meisten Bakterien aufzuweisen; diejenigen Städte und Bezirke, deren Wässer nur wenig organische Substanzen enthielten, zeichneten sich im Allgemeinen auch durch geringe Keimzahl aus. Es kommen aber von der letzten Regel Ausnahmen vor (Stettin).

Der Vergleich der experimentell ermittelten Zahlen führt somit zu dem bereits theoretisch deducirten Ergebniss, dass ein gewisser, wenn auch nicht deutlich ausgesprochener Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Wässer an Nährstoffen und der Zahl ihrer Bakterien besteht. Der Zusammenhang zeigt sich darin, dass im Ganzen und Grossen die Wässer mit geringem Gehalt an Salzen und organischen Substanzen auch wenig Mikroorganismen beherbergen. Diese Beziehung tritt jedoch in der Einzelbeobachtung gewöhnlich in den Hintergrund, lässt sich aber an grösseren Zahlenreihen darthun.

Um das Verhältniss der Arten zu den in dem Wasser vorhandenen Nährstoffen darzulegen, fehlt, wie später gezeigt werden wird, zur Zeit noch das Material.

C. Der Einfluss der Temperatur und Jahreszeit auf den Bakteriengehalt des Wassers.

Versuche, die Bakterien durch Kälte zu tödten, sind schon im Jahre 1872 von F. Cohn[1]) ohne Erfolg angestellt worden. Von den späteren Forschern auf diesem Gebiete seien Colemann und Mac Kendrick erwähnt[2]). Sie setzten Flaschen mit frischem Urin 8 Stunden lang einer Kälte von — 23° bis — 62° C. aus. Brachten sie danach die Proben in einen Raum von + 27° C., so trat in allen Fällen Bakterienentwickelung auf; aber je stärker die Kälte gewesen, um so später erschien die aus Mikroorganismen bestehende Trübung. Dasselbe Verhalten zeigte sich bei Auszügen aus Fleisch oder Pflanzentheilen. Faulende Flüssigkeiten wurden 100 Stunden lang einer Temperatur von — 84° C. ausgesetzt. Anfänglich erschienen alle Organismen leblos; als indessen die gefrorene Masse in einen Raum von + 27° C. gebracht wurde, war nach wenigen Stunden schon energische Bewegung zu beobachten.

---

[1]) Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Bd. I.

[2]) Chemical News 1885, Nr. 1341. The mechanical production of cold and the effects of cold upon microphytes.

Wiederholtes Aufthauen und Gefrierenlassen war bezüglich des völligen Abtödtens der Mikroorganismen ebenfalls ohne Erfolg.

Pictet und Yung[1]) setzten Reagensgläser mit Bouillon, welche Sporen und Bacillen von Milzbrand und Rauschbrand, sowie zwei andere Arten von Bacillen, ferner zwei Arten von Kokken aus Luft und Wasser enthielten, während 109 Stunden einer Temperatur von — 70° C., dann 20 Stunden lang einer solchen von — 130° C. aus, ohne dass die Lebensfähigkeit der in den Flüssigkeiten vorhandenen Mikroorganismen aufgehoben worden wäre. Dagegen erwies sich Blut, in welchem nur Milzbrandbacillen waren, nicht mehr pathogen, und die lebensfähigen Kokken hatten an Zahl abgenommen. Frisch setzte sporenlose und sporenhaltige Milzbrandfäden eine Stunde lang einer Temperatur von — 100° und 1/4 Stunde lang einer Kälte von — 111° aus, ohne dass Form und Wachsthum verändert worden wären. Bei dem mit diesem Material angeblich erzeugten Milzbrand konnte jedoch Frisch die Milzbrandbacillen im Blute nicht nachweisen[2]). Dass die Cholerabacillen nach Versuchen von Koch bei — 10° entwickelungsfähig bleiben, ist bekannt.

Seitz[3]) hielt Typhusbacillen 3 Wochen lang bei einer Temperatur von + 3° und konnte ein fortgesetztes langsames Wachsthum constatiren.

Alle diese Versuche beweisen indessen nur, dass nicht alle der Kälte ausgesetzten Mikroorganismen absterben, nicht aber, dass nicht eine Anzahl der abgekühlten Individuen zu Grunde geht. In einzelnen der erwähnten Experimente deutet sogar die Verzögerung des Eintrittes der Trübung auf eine Verminderung der Zahl durch die Kälte hin.

Genauere Angaben über die Kältewirkung wurden von Carl Fränkel[4]) gemacht. Derselbe liess Wasser, dessen Keimgehalt er festgestellt hatte, bei einer Temperatur von — 8° bis — 12° gefrieren und untersuchte nach einigen Tagen, wie viel Bakterien in einem Cubikcentimeter Schmelzwasser sich befanden.

Eine Probe Spreewasser enthielt 6000 Keime im Cubikcentimeter, das zwei Tage alte Eis desselben Wassers enthielt 1200, das neun Tage alte Eis desselben Wassers aber nur noch 14 Bakterien pro Cubikcentimeter.

Eine andere Probe Spreewasser barg 3300 Mikroorganismen im Cubikcentimeter; drei Tage altes aus demselben Wasser her-

---

1) Comptes rendus, Tome 98.
2) Citirt aus: Wilhelm Koch, Milzbrand und Rauschbrand.
3) loc. cit. p. 35.
4) Ueber den Bakteriengehalt des Eises. Zeitschr. f. Hygiene Bd. I, H. 2.

gestelltes Eis liess aus 1 ccm seines Schmelzwassers nur 20 bezw. 22 Colonien zur Entwickelung kommen. Ein Wasser, welches 500000 Keime pro Cubikcentimeter enthielt, hatte, als es sechs Tage gefroren war, nur noch 36000 bezw. 32000 Bakterien im Cubikcentimeter. Ein anderes Wasser enthielt 4800 bezw. 4200 Keime, 5 Tage gefroren aber nur noch 340 bezw. 430 im Cubikcentimeter. In einem dritten Wasser waren 11000 bezw. 12500 Mikroben pro Cubikcentimeter vorhanden; nach sechstägigem Frieren sank die Zahl auf 2400 bezw. 2200.

Aehnliche Versuche hat Prudden[1]) angestellt. Er liess Crotonwasser mit 168 Keimen im Cubikcentimeter gefrieren; nach vier Tagen fand er 80, nach 74 Tagen 49 Bakterien. In einer zweiten Probe waren nach dreitägigem Frieren von 1950 Keimen noch 242, in einer dritten von 2621 nach einem Tage 480, nach 8 Tagen noch 363 vorhanden.

Das Hudsonriver-Wasser zählte 3056 Mikroorganismen im Cubikcentimeter, nach zwei bezw. sechs Tage langem Gefrieren waren nicht mehr als 156 bezw. 200 aufzufinden.

Bordoni-Uffreduzzi[2]) fand, dass etwa 90 Proc. der im Wasser befindlichen Bakterien bei längerem Gefrieren absterben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass zweifellos eine grosse Zahl von Mikroorganismen durch Kältewirkung zu Grunde geht. Die niedrigen Temperaturen wirken auf die einzelnen Arten verschieden ein, ausserdem sterben die schwächeren, weniger widerstandsfähigen Individuen einer und derselben Art zuerst ab. Hierüber geben uns die Versuche von Prudden Auskunft.

Derselbe brachte Reinculturen von genau bekannten Mikroorganismen in sterilisirtes Wasser und stellte die so beschickten Reagensröhrchen in einen Kälteapparat, in welchem er sie bei — 1 bis — 10° C. hielt. Dabei ergaben sich unter anderen die folgenden Resultate:

Mikrokokkus prodigiosus

Zeit		Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren		6 300
Gefroren	4 Tage	2 970
	37 „	22
	51 „	0

Proteus vulgaris

Zeit		Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren		8 320
Gefroren	18 Tage	88
	51 „	0

---

1) On Bacteria in ice and their relation to desease with special reference to the ice supply of New-York. Med. Record. 26. III. 87, p. 341.

2) Die biologische Untersuchung des Eises in seiner Beziehung zur öffentlichen Gesundheitspflege. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. I. Jahrgang 1887, Bd. II, Nr. 17, S. 489.

Dünner verflüssigender Bacillus aus Crotonwasser

Vor dem Frieren		800 000
Gefroren	7 Tage	0

Bac. fluorescens

Vor dem Frieren		unzählig
Gefroren	4 Tage	571 560
	11 „	520 520
	51 „	183 040
	65 „	10 978
	77 „	85 008

Bac. typhi abdominalis

Zeit		Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren		unzählig
Gefroren	11 Tage	1 019 403
	27 „	336 457
	42 „	89 796
	69 „	24 276
	77 „	72 390
	103 „	7 348

Staphylokokkus pyogenes aureus

Zeit		Zahl pro Cubikcent.
Vor dem Frieren		unzählig
Gefroren	18 Tage	224 598
	20 „	46 486
	54 „	34 320
	66 „	49 280

Die verschiedene Widerstandsfähigkeit verschiedener Arten, sowie die verstärkte Wirkung der länger andauernden Kälte treten in diesen Zahlen deutlich zu Tage.

Bei abwechselndem Gefrieren und Aufthauen des mit Bakterien versetzten Wassers erzielte Prudden ein viel rascheres Absterben. So waren 40 896 Typhusbacillen nach fünfmaligem Wechsel zwischen Gefrieren und Aufthauen getödtet. Der gelbe Traubenkokkus des Eiters hielt diesen Versuch nur viermal aus, obgleich er ursprünglich zu 111 782 pro Cubikcentimeter vorhanden gewesen war. Allerdings liess der Experimentator den Inhalt der Röhrchen bei — 20° sehr rasch gefrieren. Eine noch erheblichere Verminderung der Mikroorganismen konnte erzielt werden, wenn das Wasser bis unter 0° abgekühlt wurde, ohne es gefrieren zu lassen. In einem derartigen Versuche wurde ein Wasser mit 111 782 Staphylokokken des Eiters im Cubikcentimeter 18 Stunden lang bei — 10 bis — 2° C. gehalten. Die Keimzahl war nach der angegebenen Zeit auf 16 400 gesunken, während das Controlgläschen mit erstarrtem Wasser noch 81 940 lebende Kokken enthielt.

Es kommt bei der Abtödtung der Mikroorganismen durch Kälte ferner auf die Lebenskraft der Mikroorganismen an. So starb eine alte auf Agar-Agar gezüchtete Eiterkokkencultur, welche

Prudden in Wasser brachte, schon nach 5 bis 6 Tagen ab, während, wie vorstehend angegeben, eine frische Aufschwemmung mindestens 66 Tage lebendig blieb.

Auf den grossen Gehalt des Eises an Mikroorganismen hat zuerst Bischof aufmerksam gemacht.

Umfassende Untersuchungen wurden von C. Fränkel angestellt. Derselbe fand, dass der Gehalt des Berliner Roheises an Mikroorganismen innerhalb bedeutender Grenzen schwankt, bald waren nur wenige Hunderte, bald mehrere Tausende von Keimen — bis zu 25 000 — im Cubikcentimeter frisch geschmolzenen Eises nachzuweisen.

Das in Berlin benutzte Eis wird den Seen der Umgebung, der Ober- und Unterspree, grösseren Teichen etc. entnommen, deren Wässer zum Theil erheblichen Verunreinigungen ausgesetzt sind.

Eine Wiederholung dieser Versuche wurde von Heyroth[1]) angestellt und führte zu einem ähnlichen Resultat. In 25 Untersuchungen, welche mit 17 in Berlin gebräuchlichen Eissorten vorgenommen wurden, fanden sich dreimal unter 100, achtmal von 100 bis 500, sechsmal von 500 bis 1000, siebenmal von 1000 bis 5000 und einmal 14 400 Keime im Cubikcentimeter Schmelzwasser.

Das aus Brunnenwasser hergestellte Eis, welches eine Gesellschaft in Berlin liefert, enthält durchschnittlich im Cubikcentimeter über 1000 Bakterien, während das Krystalleis aus destillirtem Wasser fast völlig keimfrei ist, da sein Keimgehalt zwischen 0 und 14 Keimen pro Cubikcentimeter schwankt.

Das New-Yorker Eis ist gleichfalls sehr reich an Bakterien, indessen verschieden nach der Entnahmestelle; so enthielt das Eis aus dem Hudsonriver, welcher durch die Abwässer von Albany verunreinigt wird, bis 6 Meilen (engl.) unterhalb dieser Stadt in 153 Proben in dem durchscheinenden Eis 398, in dem sogenannten Schneeeis, d. h. dem weissen, mit Luftblasen durchsetzten Eis 9187 Mikroben, während es in einer Entfernung von 6 bis 50 Meilen unterhalb Albany in dem durchsichtigen Eis 189, in dem lufthaltigen Eis 3693 Mikroorganismen pro ccm barg. Prudden fand in allen seinen Versuchen die Thatsache bestätigt, dass das klare, luftleere Blockeis sehr viel weniger Keime enthält als das mit vielen kleinen Luftbläschen durchsetzte weisse Eis. Er nimmt an, dass in den Schnee, welcher zum Theil das weisse Eis bilden hilft, beim

---

[1]) Ueber den Reinlichkeitszustand des natürlichen und künstlichen Eises. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. Bd. 4, Seite 1.

Thauen das Schmutzwasser der Umgebung eindringt und ihm zahlreiche Bakterien zuführt. Andererseits wies Prudden nach, dass der sehr häufig im Hudson vorkommende *Bac. fluorescens* mit grosser Intensität den im Wasser enthaltenen Luftbläschen zustrebt. Prudden selbst hält jedoch die angegebenen Erklärungen nicht für alle Fälle genügend.

Bordoni-Uffreduzzi untersuchte das in Turin gebrauchte Roheis, welches der Dora entstammt, und entdeckte in demselben zwischen 120 und 3546 Bakterien; er constatirte ferner, dass die Zahl der Mikroorganismen im Eis innerhalb der sechs Monate, von Januar bis Juni, nicht abnahm. Hiernach scheint es, als ob einzelne Arten von Organismen, worauf bereits Prudden hingewiesen hat, im Eis nach einiger Zeit absterben, andere nicht.

Bordoni-Uffreduzzi führte seine Untersuchungen in der Weise aus, dass er grössere Mengen Eis schmolz, das Schmelzwasser, ungefähr ein Liter, mit sterilisirtem Glasstab tüchtig mischte und dann die Probe zur Untersuchung entnahm. Er vermied so die Fehlerquelle, welche sich daraus ergiebt, dass in einer kleinen Eisprobe zufällig viele, in einer anderen wenige Mikroben eingeschlossen sind. Seine Resultate waren in der That sehr gleichmässige.

Die Untersuchungen über den Bakteriengehalt des Eises haben hohen Werth. Bislang ist das Eis meistens ohne jede Rücksichtnahme auf seinen Keimgehalt sowie auf seine Herkunft benutzt worden. Das darf nicht mehr geschehen. Das gewöhnliche Roheis, welches bislang fast ausschliesslich zur Verwendung kam, ist demnach, wie C. Fränkel mit vollem Recht verlangt, wegen seines hohen Bakteriengehalts überall da zu vermeiden, wo es mit der Nahrung oder in Getränken genossen wird. Es ist ferner unbrauchbar für Zwecke der Wundbehandlung. An seiner Stelle sollte man in diesen Fällen nur das aus frisch destillirtem Wasser bereitete Kunsteis verwenden.

Ueberall da, wo Eis zwar direct mit Nahrungsmitteln in Berührung kommt, diese aber später noch beim Kochen, Braten und ähnlichen Manipulationen mindestens der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt werden, ist der Gebrauch des Roheises zulässig, jedoch die Anwendung des Kunsteises vorzuziehen. Da wo Nahrungsmittel mit dem Eise überhaupt nicht in unmittelbare Berührung kommen, kann das Roheis unbedenklich benutzt werden.

Von Bedeutung, z. B. für die Versendung von Wasserproben behufs Untersuchung, ist die Frage, ob Wasser, welches bis zur Temperatur des schmelzenden Eises oder doch bis fast zu jenem Grade abgekühlt wird, seinen Keimgehalt verändert.

Wolffhügel und Riedel haben hierüber Versuche angestellt: Sie bestimmten den Bakteriengehalt eines Wassers bei der Entnahme, füllten dasselbe darauf in sterilisirte Kölbchen und packten diese für 1 bis 3 Tage in Eis von 0°. Nachdem die Gefässe aus dem Eis genommen waren, wurde abermals der Keimgehalt bestimmt. Die erzielten Resultate giebt die Tabelle:

Keimzahl bei der Entnahme pro Cubikcent.	Aufbewahrung bei 0° Tage	Keimzahl nach der Abkühlung pro Cubikcent.
148 (14)	1	126 (6)
150 (11)	1	115 (2)
123 (14)	2	69 (0)
158 (15)	2	101 (0)
123 (9)	3	29 (0)
156 (11)	3	33 (2)

Es hat also entsprechend der Dauer der Abkühlung eine Abnahme der Bakterien stattgefunden, in Sonderheit haben sich die — in vorstehender Tabelle in Klammern gesetzten — die Gelatine verflüssigenden Mikroorganismen vermindert. Die Versuche Fränkel's lieferten ähnliche Resultate. Miquel (l. c. S. 753) hielt Wasser der Vanne 24 Stunden hindurch bei einer Temperatur von 1,7 bis 4,9° C. Die Bakterienzahl hatte weder zu- noch abgenommen.

Ueber die Einwirkung höherer Temperaturen auf Mikroorganismen liegt eine ganze Reihe von Beobachtungen vor. Wir führen besonders die Resultate an, welche im Kaiserlichen Gesundheitsamt erhalten worden sind.

In der Arbeit: „Untersuchungen über Desinfection mit heisser Luft“ von R. Koch und G. Wolffhügel kommen die beiden Autoren zu folgenden Schlüssen: „1) In heisser Luft überstehen sporenfreie Bakterien eine Temperatur von wenig über 100° C. bei einer Dauer von 1½ Stunden nicht, 2) Sporen von Schimmelpilzen erfordern zur Abtödtung ungefähr eine 1½stündige Temperatur von 110 bis 115° C. 3) Bacillensporen werden erst durch dreistündigen Aufenthalt in 140° heisser Luft vernichtet.“

Durch eine andere Arbeit: „Versuche über die Verwerthbarkeit heisser Wasserdämpfe zu Desinfectionszwecken“ von Koch, Gaffky und Löffler wurde festgestellt, dass Flüssigkeiten in Gefässen, die in strömenden Wasserdampf von 100° C. gebracht waren, diese Temperatur nach kurzer Zeit annehmen und dass

„Bacillensporen die Temperatur des siedenden Wassers nur wenige Minuten überstehen“.

Spätere Untersuchungen von Globig[1]) haben dargethan, dass es Sporen giebt, welche bis zu sechs Stunden der Einwirkung des strömenden Dampfes, bis zu 10 Minuten der Einwirkung eines Dampfes von 123° zu widerstehen vermögen.

Die nicht sporenbildenden Mikroorganismen sind viel weniger widerstandsfähig. Wie Cohn angegeben, genügt ein längere Zeit fortgesetztes Erwärmen auf 60° C., um das Abtödten derselben zu bewirken. Tyndall fand, dass eine Flüssigkeit sterilisirt wurde, wenn man sie täglich mehrere Stunden auf 60° erhitzte. Die Sporen wachsen nämlich in der Zeit, während welcher die Wärme nicht so hoch ist, zu Bacillen aus und diese werden dann durch die längere Zeit einwirkende Temperatur von 60° C. getödtet.

Dass die Zahl der Mikroorganismen bei steigender Temperatur abnimmt, lässt sich aus zwei Versuchen Miquel's[2]) ersehen. Nachdem dieser Forscher die Menge der Bakterien im Liter Wasser festgestellt hatte, erhitzte er dasselbe rasch bis auf eine bestimmte Temperatur, erhielt es 15 Minuten lang bei derselben, erhtizte weiter und liess eine bestimmte höhere Temperatur wiederum 15 Minuten andauern u. s. f.

Versuch I		Versuch II	
Temperatur	Bakterienzahl	Temperatur	Bakterienzahl
20° C.	58 000	22° C.	106 000
45	49 500	43	80 000
55	4 200	50	16 500
65	2 600	60	5 000
75	1 200	70	3 400
85	830	80	3 300
95	360	90	1 800
100	420	100	650
Dasselbe Wasser, nachdem es gestanden hatte, bei			
24°		27°	
24 Stunden	310	24 Stunden	330
48 „	14 500	48 „	134 000

[1]) Ueber einen Kartoffelbacillus mit ungewöhnlich widerstandsfähigen Sporen. Zeitschrift f. Hygiene Bd. III, S. 322.

[2]) La semaine médicale, 31 Juillet 1884.

Aus diesen beiden Versuchen Miquel's ist ersichtlich, dass nicht alle Bakterien durch dieselbe Temperatur getödtet werden. Die eine Art von Spaltpilzen ist gegen Temperatureinflüsse empfindlicher als die andere. Der die Entwickelung am meisten fördernde Wärmegrad, das sogenannte Temperaturoptimum, ist verschieden für die verschiedenen Mikroorganismen; so ist z. B. von den Tuberkelbacillen bekannt, dass sie nur bei Brutwärme üppig gedeihen; andere Bakterien vertragen mittlere Temperaturen (20⁰), z. B. die Cholerabacillen; wieder andere vermehren sich reichlich noch bei 5⁰ C., z. B. der grüne fluorescirende Bacillus aus Wasser.

Was in dieser Beziehung über die uns hauptsächlich interessirenden pathogenen Pilze bekannt ist, wird im Kapitel XIV. erwähnt werden. Der nachfolgende von uns angestellte Versuch zeigt, wie verschieden sich die im Wasser und in der Luft vorkommenden Mikroorganismen verschiedenen Temperaturen gegenüber verhalten.

	Temperatur	Einsaat pro Cubikcentimeter	Nach Tagen	Zahl der Colonien pro Cubikcentimeter	Temperatur	Nach weiteren Tagen	Zahl der Colonien pro Cubikcentimeter
Grüner fluorescirender Bacillus aus Wasser	5⁰	11 000	10	900 000	—	—	—
Weisser Kokkus aus Wasser	5⁰	17 000	10	2 000[1] / 5 000	12⁰	10	500 000
dito	12⁰	5 000	9	237 000	—	—	—
Gelber Kokkus aus Luft	5⁰	40 000	10	4 500	12⁰	3	150 000
Grüner nicht fluorescirender Bacillus aus Wasser	12⁰	8 000	10	700 000	—	—	—

Beobachtungen über die Entwickelung von *Mikrok. aquatilis* und *Bac. erythrosporus* bei verschiedenen Temperaturen wurden im Göttinger hygienischen Institut angestellt und bereits S. 481 und 482 angeführt. Andere Versuche, allerdings mit Bakteriengemischen angestellt, bringt Heraeus. Nach seinen Angaben enthielt das Wasser der Wiesbadener Leitung bei der Entnahme 16 Keime im Cubikcentimeter, dahingegen 300 Keime, als es acht Tage bei 10⁰ C. gestanden hatte. Brunnenwasser mit 550 Keimen im Cubikcentimeter ergab nach dreitägigem Stehen bei 10⁰ 3380

---

[1]) An der Oberfläche 2000, am Boden 5000.

Colonien; in einem anderen Versuch enthielt das Wasser anfänglich 650 Bakterien, nach dreitägigem Stehen bei 10° C. aber 9000 im Cubikcentimeter. Eine andere Probe dieses Wassers mit ebenfalls 650 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter barg nach drei Tagen bei 20° bis 24° Temperatur nicht weniger als 240 000 Keime im Cubikcentimeter. Wie sich die Bakteriengemische in einem anderen Falle bei 17° bis 20° C. verhielten, ist S. 485 angeführt.

Aus der grossen Reihe der vorliegenden Versuche erwähnen wir schliesslich noch eine Angabe Miquel's[1]): Wasser der Dhuis hatte bei 16,6° C. 57 Bakterien im Cubikcentimeter; nach anderthalbstündigem Stehen bei 19,5° wurden darin 143 Bakterien, und nach weiterem anderthalbstündigen Stehen bei 20,4° 456 Bakterien gefunden.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass im Allgemeinen die Vermehrung der Organismen mit der Temperatur ansteigt und zwar bis gegen 30 bezw. 40°.

Was den Bakterienreichthum des in der Natur vorkommenden Wassers bei verschiedenen Temperaturen oder in den einzelnen Monaten angeht, so liegen fortlaufende, darauf bezügliche Brunnenuntersuchungen, so weit uns bekannt, nicht vor. Die zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuche einzelner Forscher bieten jedoch genügendes Material zu Vergleichen.

Beachtung verdienen die Beobachtungen von Moers (l. c. S. 135), aus welchen sich ergiebt, dass in den untersuchten Brunnen Mülheims die Keimzahl bis zum September stetig, aber nicht erheblich zunimmt und von dem angegebenen Zeitpunkt ab bis zum November, dem letzten Beobachtungsmonat, wieder fällt.

Einige Beispiele mögen dieses erläutern:

Brunnen: Kohlplatz

Datum	Keimzahl im Cubikcent.
18./5.	167
15./6.	169
10./7.	183
23./8.	212
10./9.	197
25./10.	168
15./11.	152

Brunnen: Taubengasse

Datum	Keimzahl im Cubikcent.
15./4.	457
11./5.	535
13./6.	618
8./7.	693
3./9.	837
5./10.	678
2./11.	580

[1]) Revue d'hygiène Tom. IX, p. 729.

Brunnen: Thurmstrasse

Datum	Keimzahl im Cubikcent.
21./4.	985
2./6.	1013
3./7.	1105
27./8.	1130
20./9.	1190
18./10.	990
20./11.	903

Brunnen: Cantongefängniss

Datum	Keimzahl im Cubikcent.
5./6.	1320
5./7.	1560
1./9.	2630
3./10.	1800
8./11.	1650

Brunnen: Dammstrasse

Datum	Keimzahl im Cubikcent.
23./4.	5830
21./5.	5890
7./6.	5950
25./6.	6300
4./7.	6560
24./8.	7280
7./9.	6730
20./10.	6410
13./11.	5380

Brunnen: Zehntweg

Datum	Keimzahl im Cubikcent.
21./5.	127
23./6.	163
11./7.	157
30./8.	168
23./9.	147
20./10.	118
8./11.	109

In Regensburg wurde ein viel benutzter Brunnen von Hofmann untersucht. Es fanden sich am 10./11. 57, 23./12. 77, 18./1. 59, 18./2. 74, 27./3. 145, 24./4. 68, 17./5. 14, 30./6. 255, 31./7. 60, 9./8. 28, 9./9. 103, 22./10. 25 Bakterien.

De Blécourt giebt die Zahlen von 80 Groninger Brunnenwässern an, die nach einander in verschiedenen Monaten untersucht wurden. 41 von ihm im März untersuchte Brunnen enthielten durchschnittlich 677, 25 im April untersuchte 1452, und 14 im Juni untersuchte 2183 Mikroorganismen im Cubikcentimeter. Von einem Brunnenwasser giebt Roth an, dass es im Monat October und November circa 900, Anfang December 600, Mitte December 450 Spaltpilze pro Cubikcentimeter enthielt, während im Juni 9500 Colonien sich aus einem Cubikcentimeter entwickelten.

Ferner berichtet Roth über den Keimgehalt dreier Wasserbezüge von Belgard in verschiedenen Monaten:

	Januar	Februar	März	April	Mai	Juni	October	December
Leitungswasser (unfiltrirtes Flusswasser) .	90	480	4000	1000	1800	1400	2400	1800
Tiefbrunnen (Kessel) .	560	1120	5000	800	4000	1450	1700	2000
Flachbrunnen	4000	1800	4800	2000	2400	4000	3600	2000

Temperaturangaben fehlen bei den soeben citirten Autoren.

In Leitmeritz war in 54 Brunnen während der warmen Monate die Zahl der Bakterien grösser geworden, allerdings meist nicht erheblich, in vier Brunnen hatte sie abgenommen, in acht war sie gleich geblieben. Die Temperaturschwankung während eines Jahres betrug bis auf vier Fälle weniger als 3° C. Die höchste Temperaturschwankung betrug 3,8°. Ein Zusammenhang zwischen Schwankung und Keimzahl ist nicht zu erkennen.

Ueber den Gehalt der Quellen zu verschiedenen Jahreszeiten scheinen bis jetzt nur wenig Daten veröffentlicht zu sein.

Bezüglich der von Maschek untersuchten Quellen in und bei Leitmeritz (S. 454) lässt sich die Einwirkung der Temperatur nicht nachweisen. Dasselbe ist bei der Regensburger Quelle der Fall. Hoffmann untersuchte während eines Jahres das Leitungswasser Regensburgs. Dasselbe entstammt mächtigen Quellen und wird unter Einschiebung eines Hochreservoirs in 4,5 km langer Leitung der Stadt zugeführt. Die durchschnittliche, nahezu constante Temperatur des Quellwassers ist 10,6° C. Die chemische Untersuchung ergab für 100 000 Theile 22,7 Theile Gesammtrückstand, 7,7 Theile Glühverlust, 11,6 Theile Kalk, 0,5 Theile Chlor und 1,28 Theile Kaliumpermanganatverbrauch. Die Keimzahl in den einzelnen Monaten ist, wie folgt, angegeben: 1885 im October 60 Keime im Cubikcentimeter, November 20, December 40; 1886 im Januar 32, Februar 32, März 31, April 15, Mai 25, Juni 39, Juli 41, August 40, September 24 Keime. Die Untersuchungen fanden je einmal im Monat statt [1]).

Bezüglich des Leitungswassers liegen einige Angaben vor.

[1]) Bakteriologische Untersuchung des Wassers der städtischen Wasserleitung in Regensburg. Münch. Med. Wochenschrift Nr. 19, 10. Mai 1887. S. 350.

De Blécourt bringt eine allerdings nur auf wenige Beobachtungen gestützte Zahlenreihe. Das Leitungswasser Groningens enthielt im Februar 20, im März 46, im April 103, Mai 195 und Juni 780 Bakterien pro Cubikcentimeter.

Ueber das Züricher Leitungswasser berichtet Cramer. Als Mittel aus 9 Beobachtungen vom Juni bis September ergaben sich 175 Bakterien, als Mittel aus 16 im November 88, aus 3 im Januar 38 und aus 4 im Februar 240 Bakterien. Der zuletzt angeführte hohe Bakteriengehalt soll durch störende Einflüsse bedingt gewesen sein.

Auch das Berliner Leitungswasser zeigt ziemlich constante Durchschnittszahlen. Den in der Tabelle Seite 500 angeführten Werthen entsprechen mit nur relativ geringen Abweichungen die bei der Untersuchung des Wassers der vier übrigen Entnahmestellen gefundenen Zahlen.

Die Mittelzahlen für das Wasser sämmtlicher fünf Auslässe sind folgende:

1884

Juli	August	September	October	November	December
201	144	98	38	21	36

1885

Januar	Februar	März	April	Mai	Juni
44	73	66	36	21	111

Es giebt also für die untersuchte Zeit ein Minimum im November und ein zweites im Mai. Beide sind auch bei der Untersuchung des unfiltrirten und filtrirten Spreewassers, sowie des Wassers in dem Charlottenburger Reservoir beobachtet worden; beim unfiltrirten Seewasser aber fehlt das Minimum für Mai, beim filtrirten das für den November. Siehe die Tabellen über den durchschnittlichen monatlichen Bakteriengehalt Seite 466.

Wie unrichtig es jedoch sein würde, diese Jahresmittel zu verallgemeinern, daraus weitgehende Schlüsse auf den Einfluss der Wärme oder der Jahreszeit zu ziehen, zeigt die nächste Untersuchungsperiode:

1885/1886 Monat	Durchschnittskeimzahl pro Cubikcentimeter	
	Spree bei Stralau	Tegelersee am Wasserwerk
Juli	4 447 31 026*	1 700 5 540*
August	4 925	1 647
September	3 830	444
October	2 951	231
November	5 673 12 130*	172
December	5 440	366
Januar	2 333 9 000*	99
Februar	2 116 7 110*	20 3 415*

* Sofern grosse, sichtlich zufällig entstandene Verunreinigungen des Wassers mit berücksichtigt werden.

Auf Seite 444 sind die Beobachtungen über den Gehalt des Potomacwassers während des Jahres 1886 mitgetheilt. Aus denselben ergiebt sich, dass die Zahl der Keime im Sommer viel geringer war als im Winter. Smith [1]) führt diese Erscheinung auf die Niederschläge zurück, welche zugleich mit dem Regenwasser eine erhebliche Menge von Erde in den Fluss spülen. Die Erde war sehr keimhaltig und zeigte sich der Bakterienbefund höher oder niedriger entsprechend dem Grade der Trübung. Der Autor [1]) führt auch die durchschnittlichen monatlichen Regenmengen an. Es ergiebt sich jedoch aus denselben und den Bakterienbefunden kein directer Zusammenhang; ein solcher ist indessen auch nicht zu erwarten, da die Regenmengen Durchschnittszahlen sind, während die bakteriologischen Befunde auf Einzelbeobachtungen beruhen. Hatte es kurz vor der bakteriologischen Untersuchung geregnet, so mussten viele Mikroorganismen im Wasser gefunden werden, weniger dagegen, wenn es vorher trocken gewesen war.

Von mehreren Seiten, insonderlich von Frank [2]) und in letzter Zeit von Schmeltz [3]) ist darauf aufmerksam gemacht wor-

[1]) Med. News, 7. April 1887, p. 405.

[2]) Die Verunreinigungen des Spreewassers etc. Zeitschr. f. Hygiene, Bd. III.

[3]) Steigerung des Bakteriengehalts im Wasser während des Schneeschmelzens. Centralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde, Bd. IV, Nr. 7, 1888.

den, dass zur Zeit der Schneeschmelze die Keimzahl in den offenen Wässern ganz erheblich zunimmt. Man darf annehmen, dass mit dem Schmelzwasser sowohl die Bakterien, welche während des Winters aus der Luft auf den Schnee gefallen sind, als auch ein grosser Theil der an der Erdoberfläche liegenden Mikroorganismen fortgespült und in die Wasserläufe übertragen werden.

Aus den angeführten Versuchsergebnissen und den mitgetheilten Beobachtungen lassen sich die folgenden allgemeinen Schlüsse ziehen:

1) Durch Temperaturen von ungefähr 0^0 und darunter wird eine Anzahl von Bakterien getödtet, andere Mikroorganismen jedoch widerstehen der Kälte sehr lange.

2) Mit Zunahme der Temperatur tritt eine erhebliche Vermehrung der Bakterien ein. Die Erhöhung der Temperatur ist der Factor, von welchem die Vermehrung der Mikroorganismen in erster Linie abhängt. Dieser bedeutende Einfluss der Temperatur zeigt sich hauptsächlich bei den angestellten Experimenten; bei den natürlichen Wässern und unter den gewöhnlichen Aussenverhältnissen tritt er hingegen nicht immer so klar hervor.

3) Die Temperatur des Oberflächenwassers, d. h. des Wassers der Seen, Bäche, Flüsse etc., folgt der Jahreszeit. Betrachtet man eine grosse Reihe von Untersuchungen, so stellt sich heraus, dass in den warmen Monaten durchschnittlich der Bakteriengehalt am grössten, in den kalten am kleinsten ist. Störende Einflüsse indessen bewirken, dass in vielen Fällen der Einfluss der Temperatur vollständig verwischt wird. Vor Allem sind es die Zuströmungen von Schmutzwasser, sodann das Aufrühren des Schlammes, das Abspülen der Ufer durch den Wellenschlag und das Schmelzen des Schnees, welche dem Wasser eine grosse Menge von Mikroorganismen zuführen und dadurch bedingen, dass in der Einzeluntersuchung der Einfluss der Jahreszeit ganz und gar verschwinden kann.

4) Die aus der Tiefe der Erde stammenden Brunnen- und Quellwässer haben in den meisten Fällen eine ziemlich constante Temperatur, welche z. B. bei tieferen Brunnen während des Jahres kaum um drei bis vier Grad schwankt. Die Untersuchung ergiebt dem entsprechend eine ziemlich constante oder doch nur sehr geringe Vermehrung der Mikroorganismen in solchen Wässern während der warmen Jahreszeit.

5) Die Zahl der Bakterien im Leitungswasser ist während des Sommers höher als während des Winters, eine Thatsache, die nichts Auffälliges hat, wenn man bedenkt, dass das Leitungswasser in den Filtern bezw. Reservoiren oder dem Rohrsystem sich während des Sommers erwärmt.

D. Der Einfluss des Lichtes und der Dunkelheit auf die Mikroorganismen.

Ueber den Einfluss des Lichtes auf die Mikroorganismen ist noch wenig bekannt.

Die Einwirkung des Tageslichtes auf Fäulnissbakterien ist von Dawnes und Blunt[1]), auf sechs verschiedene, in Bouillon gezüchtete Mikrokokkenarten von Duclaux[2]) studirt worden. Den Einfluss des elektrischen Lichtes und des Gaslichtes auf Milzbrandbacillen hat Arloing[3]) untersucht. Roux[4]) stellte den Einfluss von Licht und Luft auf Milzbrandsporen fest und Strauss[5]) konnte nachweisen, dass belichtete Milzbrandsporen, wenn sie im Wasser suspendirt waren, sich widerstandsfähiger erwiesen, als wenn sie sich in Bouillon befanden.

Engelmann[6]) hat geprüft, ob und inwieweit die Bewegung der Mikroorganismen (*Bakt. photometricum*) von der Beleuchtung abhängig ist. Diese Arbeiten liegen von dem in diesem Werke verfolgten Zwecke zu weit ab, als dass wir näher darauf einzugehen brauchten. Die Einwirkung des Lichtes auf die gewöhnlich im Wasser vorkommenden Mikroorganismen ist noch sehr wenig untersucht. P. Frankland macht in seiner Arbeit: „on the Multiplication of Microorganisms“ einige wenige Angaben, doch lässt sich daraus ein bestimmter Schluss nicht ziehen. Es scheint, dass Dunkelheit und diffuses Tageslicht der Bakterienentwickelung günstiger sind als das directe Sonnenlicht.

E. Der Einfluss der Bewegung und Ruhe auf die Mikroorganismen.

Ueber die Einwirkung der Erschütterung auf die Vervielfältigung der Mikroorganismen sind viele Versuche angestellt worden, welche zu widersprechenden Resultaten geführt haben. Es würde zu weit führen, auf alle Einzelheiten dieser Versuche einzugehen; wir verweisen

[1]) Proceedings of the Royal Society XXIV.

[2]) Comptes rendus, Tome C, Nr. 5.

[3]) Comptes rendus, Tome C, Nr. 6 und Annales de l'institut Pasteur, Tom. I.

[4]) De l'action de la lumière et de l'air sur les spores de la bactéridie du Charbon. Annales de l'institut Pasteur, Tom. I, p. 445.

[5]) Strauss, Société de Biologie 1888, p. 473.

[6]) Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium zu Utrecht, 1882, und Archiv für die ges. Physiologie, Bd. 38. Zur Technik und Kritik der Bakterienmethode. 1886.

daher betreffs der älteren Arbeiten auf die Zusammenstellung von G. Wolffhügel im 2. Heft der Arbeiten aus dem Gesundheitsamt: „Die Vermehrung der Bakterien im Wasser."

Hier sollen nur einige der neuesten Beobachtungen erwähnt werden, sofern bei denselben Wasser als Substrat benutzt worden ist und Zählungen vorgenommen sind.

Frankland [1]) schüttelte bakterienhaltiges Wasser mit Eisenschwamm, 5 Theile Eisenschwamm auf 50 Theile Wasser. Er fand pro Cubikcentimeter in dem ursprünglichen Wasser 609, in dem eine Minute lang geschüttelten Wasser 28 und in dem 15 Minuten lang geschüttelten Wasser 63 entwickelungsfähige Keime. Die beiden letzten Proben wurden entnommen, nachdem eine halbe Stunde Zeit zum Absetzen gegeben war.

Fünfzehn Minuten andauerndes Schütteln mit Thierkohle 1:50, und fünfstündiges Absetzenlassen reducirte die Zahl der Mikroorganismen von 8325 auf 274. Als 1 g gepulverter Coaks mit 50 ccm Wasser eine viertel Stunde lang geschüttelt worden war, trat keine Keimentwickelung mehr auf, obschon das Versuchswasser zahllose Bakterien enthalten hatte. Die Zeit des Niedersinkens des Coakspulvers hatte zwei Tage gedauert. Schütteln mit Holzkohle und mit Kalk hatte noch bedeutenden, Schütteln mit Thonerde, Ziegelmehl, Gyps, Manganoxyd ungenügenden Erfolg.

Bei diesen Versuchen kam ausser dem Schütteln wohl hauptsächlich das Niederreissen der Bakterien durch die sich absetzende, fein vertheilte Materie zur Geltung. Wie viel Mikroorganismen sich in dem zu Boden gesunkenen Schlamm befanden, ist nicht angegeben.

Poehl brachte eine Flasche mit Wasser, welches 4147 Bakterien pro Cubikcentimeter enthielt, in eine Centrifuge; eine zweite Flasche mit demselben Wasser liess er eine Stunde lang stark schütteln. Die erste Probe brachte nach dieser Zeit noch 533, die letztere 728 Colonien pro Cucikcentimeter zur Entwickelung.

Ein anderes Wasser mit 25 558 Mikroorganismen enthielt nach einstündiger Behandlung in der Centrifuge noch 3692 lebensfähige Keime.

Zu anderen Resultaten kamen Cramer, Leone, Miquel und wir. Cramer schüttelte eine viertel Stunde lang bakterienhaltiges Wasser. Es ergab sich im Mittel aus 8 Versuchen, dass die vier geschüttelten Proben pro Cubikcentimeter mehr Keime, nämlich 87, enthielten, als die nicht bewegten, in welchen nur 80 Bakterien vor-

---

[1]) Chemical News 1885, Nr. 1338 und 1339. The removal of microorganisms from water.

handen waren. Leone giebt ebenfalls an, dass er keinen Unterschied zwischen dem ungeschüttelten und geschüttelten Wasser habe finden können.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Miquel (l. c. S. 737). Er arbeitete nicht mit Reinculturen, sondern mit dem Wasser der Vanne und der Dhuis. Das erstere enthielt 28, das letztere 65 Bakterien im Cubikcentimeter. Das Kölbchen mit dem Vannewasser, welches 250 Stösse in der Minute erhielt, hatte nach 24 Stunden 71 000, die in dem nämlichen Raume bei derselben Temperatur stehende Controlprobe 80 000 Bakterien; das geschüttelte Dhuiswasser barg 43 000, das ruhig bei 20 bis 22° C. gestandene 31 000 Mikroorganismen.

Die von uns angestellten Versuche fielen ebenso negativ aus. Ein Schüttelapparat wurde mit einem kleinen, an die Wasserleitung angeschlossenen Wasserrad in Verbindung gebracht. Die Zahl der kräftigen Stösse stieg bis zu 100 in der Minute. An den Speichen des Rades war ein rund gebogenes Glasrohr von 2,5 cm Weite so befestigt, dass die Entfernung von der Peripherie des Rohres bis zur Achse des Rades 12 cm betrug. Die höchste Umdrehungszahl war 50 in der Minute. In den Schüttelapparat brachten wir Kölbchen, von denen einige Gummipfropfen mit Glasröhrchen trugen, während der Hals der anderen nach der Füllung in eine lange Spitze ausgezogen und zugeschmolzen war. Die erwähnten Gummipfropfen und Glasröhrchen waren vorher im Dampfapparat sterilisirt und die letzteren U-förmig gebogen, um den Gasaustausch zu ermöglichen. Die offenen Kölbchen wurden immer nur zur Hälfte gefüllt; die ausgezogenen hingegen wurden in einzelnen Fällen halb und in anderen Fällen so weit gefüllt, dass in der Spitze nur ½ bis 1 ccm Luft verblieb.

Die von uns zum Experimentiren benutzten Mikroorganismen zeigten sich sowohl bei freiem wie bei beschränktem Gasaustausch gegen Bewegungen unempfindlich. Die erhaltenen Resultate sind in umstehender Tabelle verzeichnet. Auf die geringen, bald positiven, bald negativen Schwankungen im Keimgehalt kann kein Gewicht gelegt werden.

Im Grossen lässt sich der Einfluss der Bewegung an den Leitungswässern studiren. In Berlin [1]) enthielt im Jahre 1884/85 das filtrirte Wasser des Stralauer Werkes durchschnittlich 90 auf Gelatine wachsende Bakterien. Die Ausflussöffnungen in der Schmidtstrasse und Weinmeisterstrasse liefern, wie aus dem Chlor-

[1]) Nach der schon öfter citirten Arbeit von G. Wolffhügel, den Berliner Magistratsacten und der Arbeit von Plagge-Proskauer.

Mikroorganismus und Temperatur	Zahl der Colonien in $\frac{1}{2}$ ccm	Mikroorganismus und Temperatur	Zahl der Colonien in $\frac{1}{2}$ ccm nach			Mikroorganismus und Temperatur	Ausgesäet in $\frac{1}{2}$ ccm	Zahl der Colonien in $\frac{1}{2}$ ccm nach	
			4 Tagen	9 Tagen	14 Tagen			3 Tagen	10 Tagen
Rother Bacillus aus Wasser, eingesäet in $\frac{1}{2}$ ccm 3200. Temperatur 20,0° C.	Nach zweitägigem Schütteln bezw. Stehen	Weisser Kokkus aus Wasser, eingesäet in $\frac{1}{2}$ ccm 25 000 bis 26 000. Temperatur 12° C.				Gelber Kokkus aus Luft. Temperatur 5° C.			
Geschütteltes, zugeschmolzenes, halb gefülltes Kölbchen	16 300	Geschütteltes, zugeschmolzenes, ganz gefülltes Kölbchen	1 100000 1 000000	830000 930000	1 250 000	Geschütteltes, halb gefülltes, zugeschmolzenes Kölbchen	42 300 38 400	20 900 21 600	4 200 4 732
Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	18 750	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	900000 1 050000	900000 900000	1 240 000 1 190 000	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	40 000 42 500	18 800 17 160	3 200 2 500
Geschütteltes, offenes Kölbchen	22 500	Geschütteltes, offenes Kölbchen	1 080000 1 100000	1 250000 bis 1 500000	1 800 000	Geschütteltes, offenes Kölbchen	37 700 37 500	3 600 4 800 (unrein)	—
Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	21 100	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	1150000 1050000	1 185000	1 480 000	Ungeschüttelte, sonst gleiche Controlflüssigkeit	39 000 39 000	13 200 14 000	1 630 1 275
Drehendes, halb gefülltes Glasrohr	24 300					Drehendes, halb gefülltes Glasrohr	35 700 38 000	11 100 9 600	2 160
Ruhig stehende Controlflüssigkeit	27 000					Zur Controle diente das ungeschüttelte, halb gefüllte, zugeschmolzene Kölbchen mit 40 bz. 42 500 Keimen			

gehalt ersichtlich ist, filtrirtes Stralauer Wasser. Sie enthielten in dem angegebenen Zeitabschnitt durchschnittlich 66, bezüglich 43 Bakterien. Danach hatten sich die Mikroorganismen auf ihrem Wege bis zum Ausflusshahn, wozu sie nicht mehr als fünf bis acht Stunden gebrauchen, nicht unwesentlich vermindert. Das Jahr 1885/86 zeigt indessen diese Verhältnisse nicht. Der durchschnittliche Keimgehalt des filtrirten Wassers betrug 180 pro Cubikcentimeter; in der Schmidtstrasse fanden sich 177, in der Weinmeisterstrasse 184 Keime pro Cubikcentimeter. Es war also weder eine Vermehrung noch eine Verminderung der Keime eingetreten. Das Wasser, welches von Tegel geliefert wird, kann bis jetzt zu diesen Berechnungen nicht herangezogen werden, weil sich herausgestellt hat, dass das Hochreservoir in Charlottenburg todte Winkel enthält, in welchen das Wasser zu Zeiten stagnirt und eine locale Vermehrung der Bakterien stattfindet. Die Entnahme des zur Untersuchung bestimmten Wassers hatte öfter in diesen Winkeln stattgefunden.

Einen auffälligen Unterschied zwischen dem Keimgehalt des Wassers des Hauptsammelbrunnens und des Wassers aus einem Auslasshahn wies Breunig[1]) für Kiel nach. Im Sammler fanden sich im Durchschnitt aus acht Einzelbeobachtungen 2786 Keime, am Hahn einer entlegenen Entnahmestelle 639. Dieser Befund war regelmässig. Einen Grund für diese Differenz vermag Breunig nicht anzugeben.

Nach diesen Beobachtungen scheint es, als ob die Bewegung an sich keinen nennenswerthen Einfluss auf die Vermehrung oder Verminderung der Mikroorganismen ausübt.

Man hat sich allerdings gewöhnt, ausser günstigen Ernährungsbedingungen und ausreichend hoher Temperatur auch das „Stagniren des Wassers" als einen wesentlichen Factor für die Vermehrung der darin enthaltenen Bakterien anzusprechen. Diese Auffassung ist indessen, streng genommen, nicht richtig. Nicht die Ruhe, nicht das Stagniren als solches bewirkt die Vermehrung — in einigen Fällen findet während der Stagnation auch Abnahme statt —, sondern die Vermehrung wird bedingt durch die mehr oder minder günstigen Verhältnisse, welche während einer gewissen Zeit auf die Mikroben des Wassers einwirken. Je länger dieselben andauern, um so grösser ist die Wirkung. Ist bei der Stagnation die Temperatur und das Nährmaterial ungünstig, wie das z. B. in

---

[1]) Bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers der Stadt Kiel im August und September 1887. Kiel 1888.

dem zuletzt erwähnten von uns angestellten Schüttelversuch mit dem gelben Kokkus aus Luft statthatte, so nimmt die Zahl ab; ist sie günstig, wie in dem ersten Versuch mit dem rothen Bacillus aus Wasser, so nimmt sie zu.

Es empfiehlt sich, den Ausdruck Stagnation nur dann zu gebrauchen, wenn keine Lebensbedingungen specialisirt sind, ihn aber fortzulassen und von Zeit oder Länge der Einwirkung etc. zu reden, wenn die besonderen Verhältnisse namhaft gemacht sind.

Die Zeit, welche die Mikroorganismen gebrauchen, um sich zu vermehren, ist von all den Factoren abhängig, welche auf das Wachsthum derselben überhaupt einwirken. Unter den günstigsten Verhältnissen verdoppelten sich nach den Untersuchungen von Buchner, Longard und Riedlin[1]) die Cholerabacillen in etwa 20 Minuten. Es kann aber unter ungünstigen Lebensbedingungen diese Verdoppelung vielleicht in ebenso viel Stunden, vielleicht sogar in ebenso viel Tagen erfolgen, bis zuletzt das Absterben die Vermehrung überwiegt und Abnahme eintritt.

F. Das Niedersinken der Mikroorganismen im Wasser; ihr Vorkommen in verschiedenen Wassertiefen.

Eine Erscheinung kann im Wasser im Zustande der Ruhe besser vor sich gehen als während der Bewegung, das ist das Sedimentiren der Mikroorganismen.

Von verschiedenen Seiten ist betont worden, die Bakterien senken sich in der Ruhe zu Boden, und hat man hierauf den geringen Gehalt mancher Seewässer an Mikroorganismen zurückgeführt. In der That sieht man in geimpften, ursprünglich durchsichtigen Nährflüssigkeiten, dass sich die allmählich in Folge der Bakterienentwickelung auftretende Trübung später wieder aufhellt, während zu gleicher Zeit ein weisslicher oder gelblicher Bodensatz entsteht. Versuche haben ergeben, dass aus diesem Sediment bei Uebertragung auf Platten mehr Colonien als aus der darüber befindlichen klaren Flüssigkeit wachsen. In den Nährlösungen verhalten sich aber nicht alle Mikroorganismen gleich. Die Milzbrandbacillen z. B. senken sich zu Boden, während die Heubacillen sich zum Theil an die Oberfläche begeben und dort eine feste Haut bilden, zum Theil aber sich als krümelige Massen unten in der Flüssigkeit ablagern.

---

[1]) Ueber die Vermehrungsgeschwindigkeit der Bakterien. Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde. Bd. II, S. 1.

Ueber das Sinken der Mikroorganismen im Wasser bringt Cramer einige Angaben.

Er sagt: „Bei Aussaat von 0,1 ccm Wasser aus einer bis zum Nullpunkt gefüllten, zunächst aber 5 Minuten lang verkehrt (Spitze nach oben) gehaltenen Pipette erntete ich weniger Colonien, als bei Aussaat der gleichen Wassermenge aus derselben ebenfalls bis zum Nullpunkt gefüllten, aber zunächst 5 Minuten lang in hängender Stellung gehaltenen Pipette, und zwar im Verhältniss von 720 : 920."

Der Autor führt nicht an, wie viel derartige Versuche er angestellt hat. Der beobachtete Unterschied von 200 Colonien ist nicht gross, 5 Minuten eine kurze Zeit und das bei den Versuchen in Anwendung gebrachte Volum von 0,1 ccm zu klein, um scharfe Abmessungen zu gestatten. Aus dem obigen Versuchsergebniss ist daher, zumal wenn es sich nicht auf eine grössere Versuchsreihe stützt, kein sicherer Rückschluss zu ziehen.

Die Bakterien müssten schon ein bedeutendes specifisches Gewicht haben, wenn sie so schnell sinken sollten. Ob Sporen eher sinken als die gewöhnlichen Formen der Mikroorganismen, ist noch nicht festgestellt, aber wahrscheinlich; wir betrachten die Sporen wohl mit Recht als verdichtetes Protoplasma, dürfen daher ein höheres specifisches Gewicht und damit ein rascheres Niedersinken derselben annehmen.

Bei einer zweiten Versuchsreihe liess Cramer Wasser 70 Tage lang stehen und entnahm dann aus der halben Höhe einen Cubikcentimeter Flüssigkeit, welcher 170 entwickelungsfähige Keime enthielt. Darauf schüttelte er die Flasche, hob eine andere entsprechende Probe heraus und fand nun 2500 Colonien pro Cubikcentimeter auf der Platte. Dieser Versuch spricht für eine ungleiche Vertheilung der Bakterien in dem betreffenden Wasser, lässt es aber unentschieden, ob das Mehr an Keimen sich an der Oberfläche — wir erinnern an die Bakterienhäute — oder am Boden und den Wänden der Flasche befunden habe.

Fol und Dunant bestimmten den Gehalt verunreinigten, mit aufgewühltem Schmutz vermischten Genfer Seewassers mit 150 000 Bakterien pro Cubikcentimeter. Sie überliessen das Wasser in einem 40 cm hohen, 10 cm weiten Gefäss sich selbst und fanden nach 8 Tagen 12 000 und nach 3 Wochen nur noch 7000 Spaltpilze.

Die genannten Autoren folgern aus diesen Befunden, dass die Bakterien niedergesunken sind, ohne anscheinend zu berücksichtigen, dass vielleicht ein erheblicher Theil derselben im Verlauf des Versuches abgestorben ist.

Bolton liess hohe Gefässe mit nicht sterilisirtem Wasser bei niedriger Temperatur stehen und entnahm dann Wasserproben von der Oberfläche, wie auch mittelst langer Pipetten vom Boden der Gefässe.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Zahl der Colonien pro Cubikcentimeter	von der Oberfläche	aus der Mitte	vom Boden
Probe 1 nach 20 stündigem Stehen	2120 2240	—	48460 44980
„ 2 „ 24 Stunden	23760 24000	7320 7200	13060 14000
„ 3 „ 2 Tagen	11740 11140	—	25940 27520
„ 4 „ 3 „	1720 2040	—	1920 1200
„ 5 „ 4 „	2280 3840	—	9580 10540

Dreimal war also die Bakterienzahl am Boden grösser als an der Oberfläche, einmal waren die Zahlen einander gleich, und einmal übertraf die Oberfläche den Boden um das Doppelte an Mikroorganismen.

Drei andere Wasserproben wurden nach einem Zeitraum von 7 Monaten untersucht, in allen dreien fanden sich an der Oberfläche keine Bakterien. Dagegen ergab die Untersuchung nach dem Umschütteln 540 bis 760 Keime im Cubikcentimeter. Welcher Art diese Colonien waren, ob Kokken oder sporenfreie bezw. sporenbildende Bacillen, ist nicht erwähnt.

Heraeus liess zwei Flaschen mit Wasser, welches 150 Keime im Cubikcentimeter enthielt, bei 10° C. acht Wochen lang stehen. Nach dieser Zeit betrug die Zahl der Bakterien im Cubikcentimeter:

Flasche I. oben 660 000; Flasche II. oben 1 104 000
„ „ „ n. d. Schütteln 1 056 000; „ „ unten 1 222 000

Wiesbadener Leitungswasser stand in einem 25 cm hohen Glascylinder 4 Wochen im Eisschrank und enthielt in der obersten Schicht vor und nach dem Umschütteln 3000 Keime im Cubikcentimeter.

Alle weiteren Versuche führten Heraeus zu denselben Resultaten; er glaubt daher ein Niedersinken der Bakterien im Wasser nicht annehmen zu dürfen.

Zweifellose Sedimentirung konnte hingegen Hüppe nachweisen. In einem Wasser, welches anfänglich 750 Keime enthielt, fanden sich nach zwei Monaten oben 660 000 und nach dem Umschütteln 1 056 000 Keime; Leitungswasser mit einem Anfangsgehalt von 16 Bakterien enthielt nach derselben Zeit, während welcher es bei 10° C. gestanden hatte, oben 11 280 und unten 123 750 Keime; Brunnenwasser mit 560 Bakterien hatte unter den gleichen Bedingungen oben 41 670 und unten 130 000 Bakterien.

Die vorstehend angegebenen Forscher haben mit Bakteriengemischen gearbeitet. Nun ist kaum zu bezweifeln, dass die verschiedenen Arten der Mikroorganismen sich bei dem Niedersinken im Wasser verschieden verhalten.

Die unbeweglichen Arten der Mikroben sollten sich der Annahme nach im Wasser früher als die beweglichen Arten absetzen. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir eine Anzahl von Versuchen angestellt und die Resultate derselben in den folgenden Tabellen niedergelegt:

Mikroorganismus	Entnahmestelle	Keimzahl in 1 ccm nach Tagen			
		1	2	3	4
Grüner beweglicher fluorescirender Bacillus aus Wasser in einer 5 Liter-Flasche mit 20 cm hoher Schicht sterilisirten Leitungswassers, Temperatur 18—20° C.	1 cm unter der Oberfläche	164 400	226 000 218 000	288 000 268 000	346 000 344 000
	direct am Boden	173 600	232 000 234 000	286 000 254 000	384 000 388 000
				geschüttelt 288 000	geschüttelt 368 000
Gelber Kokkus [1]) aus Luft unter denselben Bedingungen	1 cm unter der Oberfläche	25 700 28 200			
	direct am Boden	25 200 28 000			
		geschüttelt 22 000			

Ein 60 cm langes, 2,5 cm weites Glasrohr, mit sterilisirtem Leitungswasser gefüllt, welches im Cubikcentimeter 11 000 grüne,

[1]) Die bis jetzt bekannten Kokken sind sämmtlich unbeweglich.

bewegliche, fluorescirende Bacillen enthielt, wurde bei 5° C. 10 Tage lang sich selbst überlassen und zeigte nach dieser Zeit:

Im Cubikcentimeter	1 cm unter der Oberfläche	910 000
		960 000
	direct am Boden	850 000
		900 000

Dasselbe Rohr, einen grünen, nicht fluorescirenden, beweglichen Bacillus aus Wasser enthaltend, und zwar zu 8000 im Cubikcentimeter, zeigte nach 10 Tagen ruhigen Stehens bei 12° C.:

Im Cubikcentimeter	1 cm unter der Oberfläche	777 800
		728 000
	direct am Boden	620 000
		654 000

Ein weisslicher Kokkus aus Wasser, zu 17 000 bis 18 000 im Cubikcentimeter, verhielt sich in einem Rohr von 54 cm Länge und 2,5 cm Weite wie folgt:

Entnommen	Lebensfähige Keime im Cubikcentimeter		
	nach 10 tägigem Stehen bei 5° C.	nach wiederum 10 tägigem Stehen bei 12° C.	nach wiederum 20 tägigem Stehen bei 10° C.
1 cm unter der Oberfläche	2200	510 000	400 000
	2500	466 000	410 000
direct am Boden	4040	500 000	295 000
	5000	500 000	320 000

Die mitgetheilten Zahlen lassen ersehen, dass bei der von uns gewählten Versuchsanordnung die beweglichen und unbeweglichen Bakterien sich nicht zu Boden gesenkt haben.

Bei sämmtlichen Versuchen ist aber zu berücksichtigen, dass die erhaltenen Zahlen die Resultate sind aus einer etwaigen Senkung und aus einem mehr oder minder starken Absterben, bezüglich einer mehr oder minder starken Vermehrung der Mikroben in den oberflächlichen und den tiefen Wasserschichten, wobei nicht feststeht, ob die Vermehrung und das Absterben in allen Schichten des Wassers die gleiche ist.

Die zuletzt angeführte Versuchsreihe bietet nach dieser Richtung hin einiges Interesse. Nach den ersten 10 Tagen, in welchen Absterben und Niedersinken concurrirten, fand sich am Boden die doppelte Keimzahl wie an der Oberfläche. Durch Erhöhung der Temperatur wurden günstigere Bedingungen geschaffen; die Kokken waren nach weiteren 10 Tagen gleichmässig durch das Wasser vertheilt. Als nach wiederum 20 Tagen, in welchen die Temperatur etwas ungünstiger war, nochmals untersucht wurde, war das Absterben in der Tiefe grösser als an der Oberfläche. Möglich ist, dass der Luftsauerstoff günstig auf die Erhaltung der Art einwirkte.

Es hatte sich somit das Verhalten der Organismen, soweit ihre Anordnung an der Oberfläche oder in der Tiefe in Frage kommt, innerhalb von 40 Tagen vollständig umgekehrt.

Dass die Grösse des Luftbedürfnisses der einzelnen Arten von entscheidender Wirkung bezüglich des Sedimentirens sein kann, unterliegt keinem Zweifel.

In den Versuchen, welche nicht mit Reinculturen angestellt wurden, kommt noch der Kampf der Arten unter einander, das Verdrängen der einen Art durch die andere hinzu.

So viel geht immerhin aus der Gesammtzahl der Versuche hervor, dass das Sedimentiren nicht wohl geleugnet werden kann. Schon der erste über sieben Monate sich erstreckende positive Versuch von Bolton ist nach dieser Richtung beweisend. Allerdings tritt das Niedersinken im Wasser erst nach längerer Zeit merklich in die Erscheinung und wird in hohem Grade durch die Zunahme und das Absterben der Mikroorganismen verdunkelt.

Ueber das Sedimentiren der Bakterien in grösseren, in der Natur vorkommenden Wassermassen liegen wenig Beobachtungen vor. Im Capitel VIII haben wir gezeigt, dass im Allgemeinen der Gehalt der grösseren Seen an Mikroorganismen, besonders weiter vom Ufer entfernt, ein recht geringer ist. Die Flüsse werden, auch wenn sie gewöhnlich nicht viel Bakterien enthalten, doch grosse Mengen derselben zur Zeit der Regen in die Seen spülen. Man sollte demnach erwarten, dass der Bakteriengehalt der Seen wenigstens zu Zeiten ein sehr reichlicher wäre, was jedoch nicht der Fall zu sein scheint. Wollte man schliessen: „das Flusswasser ist zeitweise keimreich, das Seewasser ist keimarm und der Schlamm am Boden der Seen ist keimreich, also muss ein Sedimentiren der Mikroorganismen stattgefunden haben", so wäre ein derartiger Schluss nicht ganz richtig. Zuerst liegen noch zu wenig Beobachtungen über den Keimreichthum des Schlam-

mes in weiterer Entfernung vom Ufer vor; wir wissen also noch gar nicht sicher, ob wirklich am Seeboden sich viel Mikroorganismen vorfinden, was allerdings wahrscheinlich sein dürfte. Sodann können die im Schlamm gefundenen Organismen mit und an den festen Partikeln niedergegangen sein und sich im Schlamm als in einem ihnen zusagenden Nährboden vermehrt haben.

Die wenigen bis jetzt bekannt gewordenen Untersuchungen über das Niedersinken der Mikroben in grossen Wassermassen betreffen den Züricher See und den Genfer See.

In dem letzteren fanden Fol und Dunant an der Oberfläche in drei Versuchen 26, 30 und 90, in 2 bis $2^1/_2$ m Tiefe 16, 41 und 43 bis 50 Bakterien pro Cubikcentimeter Wasser.

Ueber den Keimgehalt, welchen das Wasser des Züricher Sees in verschiedenen Tiefen zeigt, macht Cramer die folgenden Angaben:

Am 5. December 1884, einem stürmischen Tage, ergaben im Mittel:

3	Versuche mit Wasser von 0,5 m unter der Oberfläche	61
3	„ „ „ von 80 m Tiefe, 2 m üb. d. Grunde	57
3	„ „ „ von 0,5 m unter der Oberfläche	58
3	„ in 18 m Tiefe und 2 m über dem Grunde .	143

am 16. Juni:

4	Versuche mit Wasser von der Oberfläche	36
3	„ „ „ aus 4 m Tiefe	37
4	„ „ „ „ 6 m „	21

am 20. Juni:

8	Versuche mit Wasser von der Oberfläche	81
4	„ „ „ aus 4 m Tiefe	175
4	„ „ „ „ 8 m „	92
4	„ „ „ „ 12 m „	167

entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter.

Aus diesen Zahlen ist mit Sicherheit ein Niedersinken der Mikroorganismen nicht zu folgern.

Sollte auch ein Sedimentiren im strengen Sinne des Wortes, d. h. ein Niedersinken der lebenden Keime durch die eigene Schwere in grösseren Wassermassen kaum in erheblichem Maasse statthaben, so steht andererseits doch die Thatsache fest, dass ein Wasser schon relativ kurze Zeit, nach der Verunreinigung mit einer grossen Zahl von Bakterien derselben wieder verlustig gehen kann. Ein ausgezeichnetes Beispiel für die Verunreinigung eines Ge-

wässers mit Bakterien und die Selbstreinigung desselben liefert die Spree bei ihrem Durchgange durch Berlin. Auf Seite 442 u. 502 sind bereits die nöthigen Angaben bezüglich des Keimgehaltes gemacht. Aus der daselbst abgedruckten Tabelle ersieht man, dass die bereits erheblich verunreinigte Spree mit einem durchschnittlichen Gehalt von 8950 Bakterien unter die Oberbaumbrücke tritt, dass sie in und hinter Berlin viele Mikroorganismen in sich aufnimmt und dass sie sich mit 190 000 Keimen im Cubikcentimeter in den Havelsee ergiesst, in dessen 1,5 deutsche Meilen entfernten Ausfluss nur noch 9200 Bakterien pro Cubikcentimeter enthalten sind.

Zweifellos hat die Sedimentirung auf die Reinigung des Spreewassers einen nicht zu verkennenden Einfluss, indessen ist das Niedersinken der lebenden Mikroorganismen nicht die einzige Ursache des Verschwindens der Bakterien aus dem Wasser der Spree während ihres Durchflusses durch den Havelsee.

Die Mikroorganismen sind zum Theil beweglich, zum Theil unbeweglich. Es ist nicht einzusehen, warum mit Eigenbewegung begabte Wesen in ruhig stehendem Wasser niedersinken müssten, da dieselben in ihrer Beweglichkeit ein auskömmliches Mittel besitzen, sich in den oberen Regionen zu halten, sofern sie dort günstige Lebensbedingungen vorfinden. Wenn diese Organismen dem Ende ihrer Laufbahn nahe sind und entweder Sporen bilden oder an senilem Marasmus leiden, kann allerdings ein Niedersinken stattfinden. Indessen ist dann auch die Beweglichkeit verloren gegangen und solche Bakterien sinken entweder in das Grab oder sie senken sich in den Schlamm, um sich dort unter günstigeren Bedingungen von Neuem kräftig zu entwickeln. Finden die beweglichen Bakterien an der Oberfläche die ihnen zusagenden Bedingungen nicht, so können sie aus eigenem Antriebe in die Tiefe gehen, um dort günstigere Verhältnisse aufzusuchen.

Für lebenskräftige, bewegliche Organismen ist also ein passives Niedersinken vorläufig nicht anzunehmen, während ein actives Niedergehen zuzugeben ist.

Dass bewegungslose Mikroben in stagnirendem oder fast stagnirendem Wasser zu Boden sinken können, ist keineswegs ausgeschlossen, dass sie aber nicht zu Boden sinken müssen, zeigen die Seite 543 u. 544 angegebenen Versuche. Unter allen Umständen, wenn auch verschieden schnell, sinken indessen die anorganischen und abgestorbenen organischen Theile zu Boden, sofern sie schwerer sind als das Wasser. Dieser Vorgang vermag in verschiedener Weise auf die Entfernung der Mikroorganismen aus dem freien Wasser einzuwirken.

Die niedersinkenden Stoffe reissen mechanisch einen Theil der Bakterien mit sich. Den experimentellen Beweis für diese Behauptung hat P. Frankland durch seine Schüttelversuche erbracht. Er konnte durch Schütteln mit fein vertheilten Stoffen keimreiches Wasser mehr oder minder vollständig keimfrei machen.

Eine nicht geringe Anzahl von Bakterien wird ferner durch die im Wasser selbst entstehenden Niederschläge entfernt. Zumal die beim Entweichen von Kohlensäure aus den Bicarbonaten des Calciums, Magnesiums und Eisens entstehenden unlöslichen Carbonate schliessen Bakterien ein und führen dieselben mit in die Tiefe.

Die Methode, durch Erzeugung voluminöser Niederschläge mit Hülfe hinzugefügter Chemikalien Abwässer von den darin suspendirten Partikeln, also auch von den Mikroorganismen, zu reinigen, ist schon alt und hat sich im Allgemeinen bewährt.

Andererseits sind die niedersinkenden Stoffe zum Theil auch organischer Natur und daher Nährstoffe für die Bakterien; sie bilden Nahrungscentren, in deren nächster Nähe die Mikroorganismen in grosser Zahl vorhanden sind, während sie in weiterer Entfernung von denselben entweder fehlen oder doch seltener sind. Zur Constatirung dieser Thatsache genügt schon die einfache Betrachtung eines hängenden Tropfens. Bringt man in denselben ein Partikelchen guter Nährsubstanz, so ist in der Nähe desselben bald die lebhafteste Bakterienentwickelung zu beobachten, während weiter entfernt davon nur wenige Mikroorganismen zu sehen sind. Fallen die guten Nahrungsstoffe zu Boden, so folgen die beweglichen Bacillen denselben spontan; die unbeweglichen werden zum Theil eingeschlossen zwischen den einzelnen Fäserchen des Nährsubstrats mit niedergerissen, zum Theil aber von den gröberen Klümpchen angezogen und mit in die Tiefe genommen.

Diejenigen Mikroorganismen aber, welche sich von dem grösseren guten Nährkörper trennen, werden in dem Wasser mit der gerade vorhandenen Nährsubstanz vorlieb nehmen müssen. Entsprechend der Art werden einige Mikroorganismen dazu im Stande sein, andere aber nicht; die letzteren sterben in Folge dessen ab.

Von den Mikroorganismen, welche in das Havelbecken eintreten, gehören relativ wenige dem eigentlichen Spreewasser an, nur ungefähr so viel, als beim Oberbaum gefunden sind. Die übrigen kommen von der Erdoberfläche, mit den Fäcalien, mit den Hausabwässern etc. in den Strom, aber alle entstammen Medien, welche reicher an Nährsubstanzen sind als das Flusswasser. Sie

gelangen also von besseren Lebensbedingungen in schlechtere, und vor Allem ist das der Fall, wenn die suspendirten Partikelchen, die Nährstoffe, in dem ruhigen Havelbecken ausgefallen sind. Die Folge wird sein, dass alsdann die „fremden" Bakterien wegen der schlechten Ernährungsbedingungen bald absterben, woraus eine bedeutende Abnahme der Mikroorganismen resultirt.

Soweit bis jetzt unsere Erfahrungen reichen, ist die alsbaldige Selbstreinigung der Spree, nachdem sie in Berlin und dessen nächster Umgegend Verunreinigungen aufgenommen hat, zurückführen:

1. auf ein Niedersinken von bewegungslosen Mikroben oder von Dauerformen beweglicher Bakterien,
2. auf ein spontanes Niedergehen der Bakterien mit den festen Stoffen, welche Nahrungscentren bilden,
3. auf ein mechanisches Mitgerissenwerden der Mikroorganismen durch die Sinkstoffe und
4. auf das Absterben derjenigen Bakterien, welche nicht zu den anspruchslosen Arten, zu den sogenannten Wasserbakterien, gehören.

Was hier von der Spree gesagt ist, gilt auch mit geringen Abweichungen für andere Flüsse, welche bakterienreiche Schmutzstoffe aufnehmen.

Allerdings haben nur wenige Flüsse den Vorzug, „Klärbassins" in ihrem Laufe zu besitzen, um darin ihre Sinkstoffe abzusetzen; die meisten Flüsse werden daher die suspendirten Stoffe und darunter die Mikroorganismen auf grössere Strecken und während einer längeren Zeit fortführen, als das die Spree thut.

Ausser der Eigenart der suspendirten Substanzen kommt bei der Ablagerung die Tiefe des Flusses, sein Wassergehalt, die Configuration des Bodens und der Ufer, sowie die Schnelligkeit des Stromes in Betracht. In den Theilen des Flusses, in welchen die Strömung eine langsamere ist, werden die schwebenden Stoffe zuerst zur Ruhe kommen. Dort werden im gegebenen Falle Schlammbänke entstehen können und die in denselben vorgehenden Zersetzungen werden je nach der Art der Stoffe, der Art der Bakterien, der Temperatur, der Durchlüftung und Durchfeuchtung verschieden sein; es können dort Oxydationen sowie Reductionen stattfinden.

Die Verunreinigung der Flüsse durch die menschliche Oekonomie und Industrie ist zuweilen eine sehr erhebliche und hat an manchen Orten zu berechtigten Klagen geführt. Ob eine Verunreinigung als lästig empfunden wird, hängt in erster Linie von

dem Verhältniss der Schmutzstoffe zur Wassermasse ab; sodann aber kommt die Beschaffenheit der Schmutzstoffe in Betracht; es macht einen Unterschied, ob z. B. Farbstoffe oder die Abwässer einer Zuckerfabrik oder städtische Abwässer in das Wasser gelangen; man kann also nicht alle Verunreinigungen mit demselben Maassstabe messen.

Aus diesen Verschiedenheiten folgt in Verbindung mit der Eigenart der Wasserläufe naturgemäss, dass auch die sogenannte Selbstreinigung des Wassers der Flüsse eine verschieden lange Zeit und damit eine verschieden grosse Strecke des Flusslaufes in Anspruch nehmen wird. Die *River pollution Commission* hat nachgewiesen, dass in England kein Fluss so lang ist, um aller in seinen Oberlauf gelangten Verunreinigungen wieder ledig zu werden. Von unseren grossen deutschen Strömen lässt sich das nicht sagen; so wurde, um nur ein Beispiel anzuführen, die Oder, welche den gesammten Canalinhalt Breslaus aufnimmt, 32 km unterhalb dieser Stadt als rein befunden. Das Verhältniss des Abwassers zu dem Flusswasser in dem soeben erwähnten Falle ist aber auch erheblich günstiger als bei den kleinen englischen Flüssen.

Wenn die Grösse der Verschmutzung oder der künstlichen bezw. natürlichen Reinigung eines Wassers gemessen werden soll — wir haben hier, weil am meisten in Betracht kommend, die städtischen Abwässer und die fäulnissfähigen Abwässer der Industrie im Auge —, so werden gewöhnlich die darin enthaltenen suspendirten Substanzen und die gelösten Stoffe bestimmt. Allein diese Kriterien sind nicht für alle Fälle genügend. Hulva hat deshalb versucht, zur besseren Beurtheilung der Verunreinigung, welche die Oder durch die Abwässer Breslaus erleidet auch das durch das Mikroskop wahrnehmbare thierische und pflanzliche Leben oberhalb und unterhalb der Einmündung der Canäle mit in Rücksicht zu ziehen, und merkliche Unterschiede gefunden [1]).

Seit der genaueren Kenntniss der Mikroorganismen hat man diese gleichfalls zu dem obigen Zweck zu verwerthen gesucht und zwar mit Erfolg.

In erster Linie ist die bakteriologische Methode geeignet, schnell kommende und schnell gehende Verunreinigungen eines Wassers, wie sie z. B. durch Regengüsse erzeugt werden, rasch und leicht zu constatiren. Es genügt, die Zahl der nach der Verunreinigung gefundenen Mikroorganismen zu bestimmen und mit der vor der Verunreinigung erhaltenen Zahl zu vergleichen,

---

[1]) Beiträge zur Schwemmcanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau.

um ein ungefähres Bild von dem Grade der Verschmutzung zu erhalten. Ebenso zeigt die Rückkehr zur gewöhnlich vorhandenen Bakterienzahl, dass die abnormen Verhältnisse geschwunden sind.

Sodann kann die bakteriologische Untersuchung verwendet werden, um einen weiteren Anhaltspunkt bei der Schätzung des Grades der durch städtische Abwässer etc. bewirkten Verunreinigung zu gewinnen und die Zeitdauer festzustellen, während welcher diese Verunreinigungen noch nachweisbar sind. Frank hat die bakterioskopische Methode auf die Berliner Verhältnisse angewendet und sie bewährt gefunden. Die Bestimmung der schwebenden Bestandtheile ist von Frank nicht ausgeführt worden; dahingegen hat er die gelösten Substanzen genau bestimmt, wobei sich ergab, dass die Unterschiede nicht so bedeutend waren, um mit Sicherheit die zuerst zunehmende, später wieder abnehmende Verschmutzung schrittweise verfolgen zu können. Diese Aufgabe wurde aber leicht und in anschaulichster Weise durch Bestimmung der Bakterienzahl ermöglicht. Wenn die Verschmutzung eines Wassers eine starke ist, wenn viel suspendirte und gelöste Stoffe einem Wasserlauf übergeben werden, ist allerdings die bakteriologische Untersuchung nicht ausreichend, denn über die „Faulfähigkeit“ derartigen Schmutzwassers giebt sie keine wesentliche Auskunft; diese zu bestimmen, ist die chemische Untersuchung geeigneter. In den Fällen jedoch, wo die letztere zu geringe Differenzen ergiebt, vermag die Bakteriologie noch in prompter Weise die Verunreinigung und den Grad derselben anzuzeigen.

Bei der Reinigung, der „Klärung“ eines Wassers kommt es entweder darauf an, in dem Wasser vorhandene Krankheitskeime unschädlich zu machen oder ein Wasser vor Fäulniss zu bewahren. Gewöhnlich geschieht ersteres entweder durch Filtration oder durch Zusatz von Desinficientien, welche meistens zugleich voluminöse Niederschläge bilden. Erweist die bakteriologische Untersuchung, dass das betreffende Wasser während irgend einer Periode des Verfahrens keimfrei ist, so ist dem Verlangen nach Abtödtung etwaiger Krankheitskeime genügt.

Um das Wasser vor Fäulniss zu schützen, hat man gleichfalls die Filtration angewendet oder Chemikalien hinzugesetzt und dadurch in vielen Fällen wohl völlige Keimfreiheit, aber nicht die Entfernung der gelösten fäulnissfähigen Stoffe erreicht. Derartige filtrirte oder mit Chemikalien behandelte, zwar bakterienfreie, aber fäulnissfähige Wässer bleiben nur so lange vor der Fäulniss bewahrt, als eine ausgesprochene alkalische oder saure Reaction besteht. Sobald auf irgend eine Weise die neutrale Reaction wieder vollständig oder

fast vollständig hergestellt worden ist, wird das Wasser wiederum ein günstiger Nährboden für die Mikroorganismen, und die bis dahin verzögerte Fäulniss beginnt. Bei der Beurtheilung solcher Wässer ist also nicht das Fehlen der Mikroorganismen, sondern die Reaction und die Menge der fäulnissfähigen Substanzen von entscheidender Bedeutung.

G. Das Absterben der Mikroorganismen.

Die Lebensdauer der Mikroorganismen kann unter Umständen eine recht lange sein. Von grösstem Einfluss auf dieselbe ist die Bildung von Dauerformen. Ohne nochmals auf die Sporenbildung einzugehen, wollen wir nur erwähnen, dass die Dauerfähigkeit der Sporen eine verschieden lange ist, ganz abgesehen von den Unterschieden, welche sich zwischen den endogenen Sporen und den Arthrosporen finden. Ausserdem wird die Dauerfähigkeit der Sporen ganz davon abhängen, in welchem Medium sich dieselben befinden. Es können z. B. diejenigen Dauerformen, welche jahrelanges Austrocknen vertragen, in feuchter Erde oder gar im Wasser entweder bald auskeimen oder mehr oder minder rasch zu Grunde gehen.

Nach dieser Richtung hin die Langlebigkeit der Sporen zu erforschen, bleibt der Zukunft vorbehalten. Dahingegen sind vielfach Versuche über die Lebensfähigkeit beim Austrocknen gemacht worden, wobei sich bedeutende Unterschiede ergeben haben. Während z. B. die Sporen der Tuberkelbacillen oder der Typhusbacillen nur Monate lang entwickelungsfähig bleiben, scheinen sich die Sporen des Milzbrandes fast unbegrenzt lange halten zu können. Koch[1]) erwähnt, dass er seit 15 Jahren Milzbrandsporen in seinem Besitz habe, welche noch dieselbe Virulenz wie am ersten Tage zeigen.

Eine Angabe liegt auch über die Dauerhaftigkeit von nicht pathogenen Bacillensporen in feuchten Medien vor. Duclaux[2]) konnte in Flüssigkeiten noch nach fünf Jahren lebensfähige Sporen der *Tyrothrix* nachweisen.

Den nicht sporenbildenden Mikroorganismen ist unter sonst günstigen Verhältnissen ebenfalls eine relativ lange Lebensdauer beschieden. Duclaux beobachtete, dass von circa zehn Mikrokokken eine Art sich länger als drei Jahre in einem flüssigen Medium hielt und dass 12 unter 15 mit Hefe beschickten Ballons nach

---

[1]) I. Choleraconferenz. Separatabdruck der Börner'schen Zeitschrift.

[2]) Comptes rendus 1885, 9 Janvier. Sur la vitalité des germes de microbes.

acht Jahren noch lebensfähige Zellen enthielten. Von grossem Einfluss auf die Lebensdauer der Spaltpilze ist die Reaction der Flüssigkeit, in welcher sie sich befinden. Aus 15 unter 65 verschlossenen Kolben, welche von Pasteur zu seinen Versuchen über *Generatio spontanea* gebraucht waren, konnte Duclaux noch nach 20 bis 25 Jahren neue Culturen herstellen. Die Reaction der Flüssigkeit in den fertilen Gefässen war leicht alkalisch, während die sterilen Lösungen entweder stark alkalisch oder sauer reagirten.

Zu den obigen Versuchen sind künstliche Nährlösungen verwendet worden. Dass die Lebensdauer der Bakterien in gewöhnlichem Wasser sich anders verhalte, ist wahrscheinlich; sie wird verschieden sein nach der Art der Organismen, welche in das Wasser gelangen. Miquel[1]) öffnete eine Flasche mit Seinewasser, welche neun Jahre verschlossen gewesen war; ursprünglich hatte dieses Wasser 4800 Bakterien in 1 ccm enthalten, nach dieser Zeit fanden sich 220 lebensfähige Keime. Eine andere Probe mit Vannewasser, die anfänglich 66 Bakterien im Cubikcentimeter enthielt, war nach zehn Jahren vollständig steril, trotzdem im Anfang eine starke Vermehrung der Mikroorganismen stattgefunden hatte. Ueber den Typhus, den Milzbrand, die Cholera wird im Kapitel XIV. das Erwähnenswerthe angeführt werden.

Bezüglich anderer Mikroorganismen liegen abschliessende Versuche unseres Wissens nicht vor. Man darf wohl mit Sicherheit annehmen, dass das Absterben der Organismen allmählich erfolgt. Die schwächeren Individuen verfallen zuerst dem Untergange, später folgen die kräftigeren. Sehr gut lässt sich das langsam fortschreitende Absterben beobachten bei Desinfectionsversuchen. Gelangt man mit dem Mittel, z. B. Carbolsäure, an die untere Grenze seiner Wirksamkeit, so erscheint auf den Platten die Colonienzahl vermindert; je concentrirter man das Desinficiens anwendet, oder je länger man das Mittel einwirken lässt, um so mehr sinkt die Zahl, bis zuletzt die Gelatineplatten ganz frei von Colonien bleiben.

Dass wirklich eine allmähliche Abnahme der Keime eintritt, beweisen die Versuche von Cramer und Bolton. Innerhalb 67 Tagen war in dem Versuche von Cramer die Zahl der Bakterien im Cubikcentimeter von 320 000 auf 2500 zurückgegangen. Roth[2]) berichtet, dass er in einem Brunnenwasser 5000 lebensfähige Keime pro Cubikcentimeter gefunden habe. Nachdem das Wasser zwei Tage in verkorkter Flasche gestanden, enthielt dasselbe — nach dem Umschütteln — 80 000, nach drei Tagen

[1]) Revue d'hygiène, Tom. IX, p. 737.
[2]) l. c. S. 158.

120 000, nach fünf Tagen 60 000, nach zehn Tagen 43 000 und nach vier Wochen nur noch 2200 Bakterien. Auch Leone theilt Beobachtungen mit, welche sich über eine lange Zeit erstrecken. Am fünften Tage des Versuchs fand er eine halbe Million Keime im Cubikcentimeter Wasser, nach einem Monat noch 120 000 und nach einem halben Jahr nur noch 95.

Die letzten Gründe, warum das Einzelwesen stirbt, sind uns verborgen; die grosse Frage des Werdens, des Lebens und des Vergehens ist weder für die grossen noch für die kleinen Wesen gelöst. Höchstens lassen sich Momente angeben, welche ein frühzeitiges Absterben bedingen, bezw. den Eintritt des Todes begünstigen. Diese Momente sind, soweit die Mikroben in Betracht kommen, hauptsächlich niedrige Temperatur, schlechte Ernährung und die Einwirkung von schädigenden Stoffen, von Giften.

Die niedrige Temperatur wirkt wesentlich dadurch, dass sie die Vermehrung, die Bildung neuer Generationen verhindert, dahingegen schadet sie dem Einzelwesen weniger, wie aus der langen Conservirung der Bakterien im Eise hervorgeht. Wir erinnern ferner daran, dass abwechselndes Gefrieren und Aufthauen erheblich mehr schädigt als ein längeres Gefrorensein und dass die Kälte die verschiedenen Arten der Organismen verschieden beeinflusst.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Einwirkung höherer Temperaturen. Dabei tritt ebenfalls, bevor das Leben geschädigt wird, eine Behinderung der Vermehrung auf, welcher nach einiger Zeit, allerdings rascher als bei der Einwirkung der Kälte, das Absterben der vorhandenen Individuen folgt. Im Allgemeinen liegt die Grenze für die Wachsthumsbehinderung bei 50°, während die Grenze für die Tödtung bei 60° ungefähr beginnt. Nach den Untersuchungen von Globig[1]) giebt es jedoch eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Bakterien, welche erst bei 50 bis 70° gut wachsen, bei niedrigeren Graden aber überhaupt keine oder nur eine kümmerliche Entwickelung zeigen.

Da derartige Bacillen — Kokken sind bis auf eine von van Tieghem angeführte Art nicht gefunden worden — im Boden vorkommen, so müssen sie auch in das Wasser gelangen, jedoch konnte sie Globig bislang nicht darin auffinden. Die betreffenden Organismen sind nicht pathogen und ihre chemischen Wirkungen noch nicht studirt; sie haben daher vorläufig nur ein untergeordnetes Interesse.

Bezüglich des Absterbens in Folge von Nahrungsmangel kommt für viele Arten von Organismen, sofern nicht Sporenbildung

1) Ueber Bakterienwachsthum bei 50 bis 70°. Ztschr. f. Hyg. Bd. III, S. 294.

auftritt, die Beschaffenheit und die Menge des Nährmaterials in Betracht; ein Mangel nach der einen oder anderen Richtung hin hat den Tod zur Folge.

Andere Arten hingegen sind so anspruchslos, dass sie sogar das schon gebrauchte Material von Neuem wieder benutzen können. Wie weit diese Fähigkeit geht, ob sie nicht doch in relativ kurzer Zeit ihr Ende erreicht, ist noch nicht ermittelt.

Sollte indessen das Vermögen, sich von den Resten der vorangegangenen Geschlechter zu nähren, auch sehr lange währen und daher ein Nahrungsmangel für einen grösseren Zeitraum nicht eintreten, so wird dennoch schliesslich das Absterben der Mikroorganismen erfolgen, weil dieselben Stoffwechselproducte liefern, welche ihnen schädlich sind. Ueber die Natur dieser Gifte ist nur wenig bekannt. Wohl wissen wir, dass durch Mikroorganismen gewisse, den Pflanzenalkaloiden nahe stehende Stoffe erzeugt werden, welche höher entwickelten Wesen Gefahr und Tod bringen können; jedoch ist nicht anzunehmen, dass gerade diese Stoffe es sind, welche das Wachsthum der Bakterien behindern und zuletzt das Absterben der eigenen Art herbeiführen. Dass aber eine Schädigung, ein Abtödten durch die Ausscheidungsprodncte eintreten kann, erscheint durch die S. 489 und 490 dargelegten Untersuchungen erwiesen. Allerdings hat in neuester Zeit Serotinin[1]) behauptet und diese Behauptung durch eine grosse Zahl von Experimenten belegt, dass nicht so sehr toxische Ausscheidungen als vielmehr Stoffwechselproducte anderer Art, vorzugsweise freie Säure, Alkaliüberschuss und vielleicht noch Kohlensäure, in Betracht kommen und dass ausserdem die Erschöpfung des Nährbodens durch die Organismen von Wichtigkeit ist.

Wird auf die eine oder andere Weise der Tod der einzelnen Mikroorganismen bewirkt, so kommt bei der Abtödtung der Arten auch noch die Concurrenz in Frage. Lässt man ein Wasser oder eine Nährflüssigkeit längere Zeit stehen und untersucht von Zeit zu Zeit, so sieht man nicht selten, dass anfänglich ganz andere Arten vorwiegen als später; so können unbewegliche Bacillen auf bewegliche, auf diese wieder Kokken folgen etc. Die Verdrängung der einen Art durch die andere darf man sich vielleicht so vorstellen, dass gewisse Bakterien das vorhandene Nährmaterial nach einer bestimmten Richtung hin zerlegen, dass die Zerlegungsproducte jedoch für die Art, welcher dieselben ihre Entstehung verdanken, nicht besonders gute, hingegen für andere Arten sehr passende Nährmedien darstellen. Letztere Organismen werden somit

[1]) Zeitschrift für Hygiene, Bd. 4, S. 262. Ueber die entwickelungshemmenden Stoffwechselproducte der Bakterien und die sog. Retentionshypothese.

stark wuchern und ihre Spaltungsproducte können wieder anderen Mikroben zur Nahrung dienen u. s. f. Hiermit ist jedoch nicht gesagt, dass eine bestimmte Bakterienart unter allen Umständen die nämlichen Zersetzungen bewirkt; die Untersuchungen einer Reihe von Forschern haben vielmehr ergeben, dass unter verschiedenen Bedingungen von denselben Mikroorganismen verschiedene Umsetzungen bewirkt werden können.

Ferner ist das Nährmaterial, welches sich im Wasser findet, durchaus nicht einheitlich, sondern chemisch ganz verschieden zusammengesetzt. Hat die eine Art der Mikroorganismen das ihr hauptsächlich zusagende Material grössten Theils verbraucht, so gelangt sie unter ungünstige Bedingungen und die nächst günstigst situirte Art tritt in den Vordergrund. Bei den verschiedenen Umsetzungen kann ferner die Reaction der Flüssigkeit, des Nährsubstrats, verändert werden, was den Sieg der durch die zeitweilige saure oder alkalische Reaction am meisten begünstigten Bakterienart zur Folge haben wird.

Allmählich wird auch der vorhandene Sauerstoff verzehrt, und damit gelangen an die Stelle der aërobiotischen Organismen die anaërobiotischen.

Ausser den Stoffwechselproducten der Bakterien giebt es begreiflicherweise noch andere chemische Verbindungen, z. B. die chemischen Desinficienten, welche die Entwickelung der Mikroorganismen beeinträchtigen oder ganz verhindern. Besonderes Interesse verdient die Kohlensäure, welche einerseits vielfach bei den unter Mitwirkung von Mikroorganismen erfolgenden chemischen Umsetzungen entsteht und andererseits ein normaler Bestandtheil der natürlichen Wässer und zumal der künstlichen Mineralwässer ist.

Der Einfluss der Kohlensäure auf die Mikroorganismen ist sehr verschieden beurtheilt. In der ersten Choleraconferenz gab R. Koch[1]) an, dass die Kommabacillen in ihrem Wachsthum behindert werden, wenn Kohlensäure auf dieselben einwirkt.

Liborius[2]) zeigte darauf bei Versuchen über Anaërobiose, dass die Entwickelung der Colonien völlig zum Stillstand gebracht werden kann, wenn man die Luft mittelst Kohlensäure aus der Nährgelatine vertreibt oder einen Strom dieses Gases über die Schälchen mit Nährmaterial und Aussaat fortleitet.

---

1) I. Choleraconferenz. Separatabdruck der Berl. klinisch. Wochenschrift S. 14.

2) Beiträge zur Kenntniss des Sauerstoffbedürfnisses der Bakterien. Zeitschrift für Hygiene, Bd. I, Heft 1.

Leone (l. c. S. 173) stellte die Behauptung auf, dass die im Wasser enthaltene Kohlensäure die Mikroorganismen abtödte. Er fand in kohlensaurem Wasser 186 Keime im Cubikcentimeter; die Menge derselben sank nach 5 Tagen auf 87, nach 10 Tagen auf 30, nach 15 Tagen auf 20 im Cubikcentimeter, während in den Controlflaschen sich die Zahl innerhalb derselben Zeiten auf Tausende im Cubikcentimeter steigerte. Derselbe Forscher leitete einen Kohlensäurestrom in eine Flasche mit Mangfallwasser und beobachtete, dass die Zahl der Keime nach 14 Tagen nur zwei im Cubikcentimeter betrug, ein Beweis, dass auch nicht unter Druck stehende Kohlensäure genügt hatte, die Bakterienentwickelung zu verhindern. Sohnke[1]), welcher gleichfalls künstliches Mineralwasser untersuchte, kommt zu folgenden Schlussfolgerungen: „Die aus keimfreiem destillirtem Wasser mit Salzen bereiteten kohlensauren Wässer enthalten frisch dennoch eine geringe Zahl von Bakterien, weil eine Spur des zum Waschen der Flaschen benutzten Brunnenwassers darin zurückbleibt und weil die Salzlösungen nicht keimfrei herzustellen sind. Bei längerem Lagern verschwinden die Bakterien mehr und mehr, wahrscheinlich weil die Kohlensäure als schwache Säure sie allmählich abtödtet und weil ihnen bei Anwendung luftfreier Kohlensäure und bei Entfernung der Luft aus den Flaschen der zu ihrer weiteren Fortdauer nothwendige Sauerstoff fehlt. Die Brunnenwässer, mit Kohlensäure imprägnirt, enthalten zwar weniger Keime als die Wässer an sich, aber immer noch eine grosse Anzahl davon. Diese ist proportional den in den Wässern ursprünglich enthaltenen Mengen."

Zum Beweis seiner Thesen führt Sohnke an, dass aus destillirtem Wasser bereitetes Selterswasser frisch 10 bis 30 Bakterien im Cubikcentimeter enthielt und dass diese im Laufe von 1 bis 9 Monaten sich auf 8 bis 1 Keime im Cubikcentimeter verminderten.

Drei aus destillirtem Wasser hergestellte Proben, welche 3 bis 4 Jahre gelagert hatten, waren keimfrei. In drei von Mineralwasserfabriken benutzten Brunnen barg der Cubikcentimeter Wasser 36 750, 42 000 und 38 750 entwickelungsfähige Spaltpilze; das aus diesen Brunnenwässern hergestellte Sodawasser, über dessen Alter allerdings Angaben nicht zu erhalten waren, enthielt 200, 175 bis 200 und 6060 bis 6600 Bakterien im Cubikcentimeter. Pfuhl[2]) wies in einem Sodawasser 80 bis 100, in einem anderen indessen 20 000 Keime im Cubikcentimeter nach.

---

[1]) Sohnke, Die Bakterienfrage in Bezug auf künstliche Mineral- und kohlensaure Wässer. Zeitschr. f. Mineralwasserfabrikation Nr. 23, 1886.

[2]) Pfuhl: Aus dem Garnison-Lazareth Altona. Bakterioskopische Untersuchungen. Deutsche Militärärztliche Zeitschrift 1886, Nr. 1.

Die Angaben über den Keimgehalt des Selterswassers sind somit schwankend. Die Frage nach dem Verhalten der Bakterien im künstlichen Mineralwasser ist jedoch von Wichtigkeit, weil anscheinend Krankheiten durch dasselbe verbreitet werden können; so wird z. B. die Typhusepidemie des Jahres 1884 in Mainz [1]) auf den Genuss inficirten Sodawassers zurückgeführt.

Besondere Berücksichtigung verdient aus diesem Grunde eine im Kaiserl. Gesundheitsamte ausgeführte Arbeit, welche mit Rücksicht auf die Krankheitsverbreitung durch Selterswasser unternommen wurde und über welche wir kurz im Folgenden berichten.

Hochstetter [2]) untersuchte das künstliche Selterswasser von fünf Fabriken Berlins, von welchen vier ihre Producte angeblich aus destillirtem und filtrirtem, destillirtem Wasser herstellten. Die Menge der Mikroorganismen in dem wenige Stunden alten Selterswasser schwankte stark. Von 20 frisch untersuchten Flaschen enthielt nur eine weniger als 100 Bakterien pro Cubikcentimeter, eine zwischen 100 und 500, zwei enthielten zwischen 500 und 1000, sechs zwischen 1000 und 10 000, acht zwischen 10 000 und 75 000 und in zwei Flaschen war die Anzahl der Keime unzählbar. Als mehrere Flaschen einige Tage im Keller gelegen hatten, ergab die Untersuchung abermals einen grossen Keimreichthum, so dass die Lagerung von wenig Tagen zweifellos ohne Einfluss geblieben war. Hochstetter liess daher seine Flaschen lange Zeit liegen, und zwar zwischen 35 und 206 Tagen. Die ersten 17 Flaschen dieser Serie hatten fünf Wochen auf Eis gelegen, ihr Keimgehalt schwankte zwischen 30 und 50 000, von den 17 Flaschen enthielten neun über 10 000 Bakterien im Cubikcentimeter. Die später untersuchten Proben verhielten sich ähnlich, so dass ein näheres Eingehen auf die Versuchsresultate überflüssig erscheint; nur sei erwähnt, dass eine der sechs Flaschen, welche 203 bis 206 Tage liegend im Keller aufbewahrt worden war, im Cubikcentimeter 3 Bakterien, vier zwischen 1030 und 14 000 und eine 147 000 Bakterien enthielt. Auffälliger Weise war das Wachsthum der aus dem Selterswasser gewonnenen Colonien ein sehr langsames.

Die Versuche Hochstetter's zeigen mithin, dass der Bakteriengehalt kohlensäurereicher Wässer ein sehr verschiedenartiger sein kann und dass die Kohlensäure demnach durchaus nicht in gleicher

---

[1]) Die Typhusepidemie in Mainz. Ber. d. Geh. Med.-Raths Dr. Helwig an das Grossherzogl. Minist. d. Innern. Abth. f. öff. Gesundheitspflege. Mainz 1885.

[2]) Ueber Mikroorganismen im künstlichen Selterswasser. Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte, Bd. II.

Weise die Entwickelung aller Mikroorganismen beeinträchtigt oder verhindert. Wahrscheinlich wirkt sie auf einige Mikroorganismen direct tödtend, auf andere Wachsthum beschränkend, auf dritte gar nicht ein. Für die Herkunft der Mikroben im Selterswasser giebt es verschiedene Quellen. Es kann das zur Verwendung gekommene destillirte Wasser längere Zeit gestanden haben und während dieser Zeit eine Vermehrung der Bakterien eingetreten sein; auch ist es leicht möglich, dass von dem Flaschenspülwasser etwas zurückgeblieben ist, und ferner können von Filtern aus (Durchwachsen der Filter mit Bakterien) Mikroorganismen in das zur Selterswasserfabrikation dienende Wasser gelangt sein; Selterswasser, aus Brunnenwasser fabricirt, erhält seine Bakterien selbstverständlich grösstentheils aus letzterem.

Sofern aber das Selterswasser keine Krankheitskeime enthält oder aufnehmen kann, hier kommt besonders das Brunnenwasser in Betracht, so ist es wegen seines Keimgehaltes kaum zu beanstanden; auch giebt die bakteriologische Untersuchung direct, d. h. ohne genaue Kenntniss des Fabrikationsbetriebes und der Oertlichkeit, keinen Anhalt über die Herkunft der Bakterien.

Nachdem durch die soeben erwähnten Versuche die Haltbarkeit mancher Arten von Mikroorganismen im Selterswasser erwiesen war, wurden von Hochstetter pathogene Keime in dasselbe übertragen.

Milzbrandbacillen starben in kürzester Zeit ab, die längste erwiesene Lebensdauer betrug eine Stunde, dahingegen hielten sich Milzbrandsporen unbegrenzt lange. Typhusbacillen hielten sich bis zu fünf Tagen im Selterswasser. In acht Versuchen mit 56 Flaschen Selterswasser wurde das Verhalten der Cholerabacillen geprüft; immer waren dieselben in längstens 24 Stunden abgestorben, konnten jedoch in einigen daraufhin untersuchten Proben bis drei Stunden nach der Einführung nachgewiesen werden. Dieses rasche Absterben war ausschliesslich bedingt durch die Kohlensäure und nicht etwa durch die anderweitige chemische Beschaffenheit des Wassers; denn Selterswasser, welchem durch Erhitzen die Kohlensäure entzogen war, zeigte noch am 19. Tage lebende Cholerabacillen. Ebenso wenig übte der Druck von zwei Atmosphären auf die Lebensdauer der obigen Bacillen irgend welchen Einfluss aus.

Dass die Cholerabacillen unter Sauerstoffabschluss zu leben vermögen, hatte Liborius in seiner vorhin angeführten Arbeit sicher nachgewiesen. Demnach musste angenommen werden, dass die Kohlensäure an sich die Veranlassung zu dem raschen Absterben der Kommabacillen in dem gewöhnlichen Sodawasser ist. Der

Versuch rechtfertigte diesen Schluss, denn als Kohlendioxyd durch Wasser geleitet wurde, welches die erwähnten Mikroorganismen enthielt, wurden dieselben in kürzester Zeit abgetödtet.

Hochstetter hat mithin die Angaben früherer Forscher über die Giftigkeit der Kohlensäure mehreren Mikroorganismen gegenüber bestätigt, aber auch den Nachweis geliefert, dass Krankheitskeime durch Selterswasser übertragbar sind.

Da die pathogenen Keime in dem Selterswasser bald absterben, so dürfte ein Selterswasser, welches acht Tage alt ist, keine Typhuskeime, ein Selterswasser, welches einen Tag alt ist, keine lebenden Cholerakeime mehr enthalten. Man thut daher gut, zur Zeit einer Typhus- bezw. einer Choleraepidemie das künstliche Selterswasser, sofern es nicht aus ganz unverdächtigem Wasser fabricirt worden ist, mindestens eine bis zwei Wochen bezw. mindestens einen bis einige Tage ablagern zu lassen, um sich vor Infection zu schützen.

XII.

Die Schwankungen im Bakteriengehalt ein und desselben Wassers.

Schon aus früheren Angaben ist ersichtlich, dass der Reichthum an Mikroorganismen in einem und demselben Wasser zu verschiedenen Zeiten nicht der gleiche ist. Ausführliche Beispiele dieser Art liefert H. Buchner:

Münchener Wasser.

Datum	Bakterien im Cubikcentimeter			
	Alte Isar-Caserne, Pumpbrunnen	Hofgarten-Caserne, Pumpbrunnen Nr. 2	Neue Isar-Caserne, Laufbrunnen (älteres Wasserwerk)	Garnisonlazareth. Neue Mangfallleitung
1885:				
8./6.	200	88	300	65
15./6.	160	128	150	47
22./6.	300	60	180	18
1./7.	1200	600	1500	180
8./7.	600	1 200	86	52
15./7.	64	4 000	32	13
21./7.	44	80	56	34
29./7.	2000	10 000	82	7
3./8.	8000	400	78	46

Zwischen den einzelnen Untersuchungen lagen je acht Tage. Um zu veranschaulichen, in welcher Weise der Bakteriengehalt ein und desselben Wassers innerhalb kurzer Zeiträume schwanken kann, stellen wir in der folgenden Tabelle die Ergebnisse einiger von de Blécourt (l. c.) ausgeführten Versuche zusammen.

Brunnen im physiologischen Laboratorium zu Groningen	Zeit	Zahl der Colonien im Cubikcentimeter	Wasserleitung in Groningen	Zeit	Zahl der Colonien im Cubikcentimeter
15. Juni	9 a. m.	715	15. Juni	11 a. m.	685
» »	11½ a. m.	686	» »	2½ p. m.	165
» »	2 p. m.	986	» »	7 p. m.	223
» »	6½ p. m.	1023			
			16. »	11 a. m.	367
16. »	11 a. m.	3366	» »	2½ p. m.	779
» »	2½ p. m.	3538	» »	4½ p. m.	638
» »	4½ p. m.	2963			
» »	7 p. m.	1954	17. »	9½ a. m.	241
			» »	1 p. m.	765
17. »	9½ a. m.	1927	» »	5 p. m.	781
» »	1 p. m.	1739	» »	7 p. m.	1727
» »	5 p. m.	1367			
» »	7 p. m.	1405	18. »	10½ a. m.	1490
			» »	1 p. m.	1833
18. »	10½ a. m.	1426	» »	3 p. m.	2814
» »	1 p. m.	1250	» »	7 p. m.	507
» »	3 p. m.	1153			
» »	7 p. m.	1140	19. »	10 a. m.	475
			» »	4 p. m.	571
19. »	10 a. m.	1020	» »	6½ p. m.	826
» »	4 p. m.	1111			
» »	6½ p. m.	1222	20. »	10 a. m.	602
			» »	1 p. m.	644
20. »	10 a. m.	1267	» »	4 p. m.	546
» »	1 p. m.	1396	» »	7 p. m.	475
» »	4 p. m.	1306			
» »	7 p. m.	1318			

Die Schwankungen im Gehalt ein und desselben Wassers können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden.

Bei Flüssen, Bächen und Seen, überhaupt bei allen offenen Wässern, kommen in erster Linie die durch Regengüsse, Abwässer etc. bedingten unreinen Zuflüsse in Betracht; alsdann verdienen die Verschmutzungen Beachtung, welche durch das Aufwühlen des Schlammes am Boden und an den Ufern entstehen, sei es, dass der Wind das Wasser stark bewegt, sei es, dass auf irgend eine andere Weise, z. B. durch die Räder der Dampfboote, die Wellen an das Gestade geworfen werden, von wo sie mit Bakterien beladen zurückströmen. Gegen diese Momente sind die übrigen als geringfügig zu bezeichnen, wenn sie auch ihren Einfluss geltend machen.

Bei den Quellen kommen grosse Unterschiede nicht häufig vor. Es ereignet sich indessen, dass durch starke Regengüsse u. s. w. die hochliegenden unterirdischen Wasserläufe Bakterien zugeführt erhalten.

Der Keimgehalt des Wassers der Wasserleitungen mit Sandfilterbetrieb wird besonders durch zwei Momente beeinflusst:

1. durch die Reinigung der Filter,
2. durch Schwankungen im Druck.

Je seltener ein Sandfilter zu reinigen ist und je weniger der Druck schwankt, um so geringer ist der Wechsel im Keimgehalt des Filtrats. Diese Verhältnisse treten bei den Berliner Wasserwerken, welche das Wasser zum Theil aus dem Tegeler See, zum Theil unweit Stralau aus der Spree entnehmen, klar zu Tage. Im Allgemeinen liefert das Tegeler Werk, welches mit einem Hochreservoir und einem an Sinkstoffen armen Wasser arbeitet, das bakterienärmere Wasser. Das Stralauer Werk ist in beiden Beziehungen schlechter gestellt; es besitzt kein Reservoir und ist auf das mit Sinkstoffen beladene Spreewasser angewiesen, was im Betriebe Druckschwankungen nach dem stündlichen Bedarf und die Nothwendigkeit einer öfteren Filterreinigung zur Folge hat. Der Bakteriengehalt des filtrirten Spreewassers ist daher in der Regel etwas grösser als der des filtrirten Wassers aus dem Tegeler See und zumal veränderlicher. Das zeigt sich besonders, wenn man nicht so sehr die Gesammtleistung als vielmehr die Leistung einzelner Filter mit einander vergleicht.

Bei einigen centralen Wasserversorgungen, welche Grundwasser schöpfen oder, der nicht immer bewiesenen Annahme nach, durch den Boden filtrirtes Flusswasser benutzen, ereignet es sich zuweilen, dass nach heftigen Regengüssen das Wasser trübe wird.

Libbertz fand das Wasser der Frankfurter Leitung keimfrei; nach einigen regnerischen Tagen enthielt es jedoch 40 bis 60 Bakterien pro Cubikcentimeter. Hüppe giebt für Wiesbaden an, dass das Wasser der „Sammeldohlen“, welche dem natürlichen Quellwasser eine erhebliche Menge Grundwasser beimischen, durch heftigen Regen nach vorhergegangener Dürre so trüb werden könne, dass die erste Füllung des Reservoirs keine Verwendung findet. Sanitätsrath Hagemann berichtet[1]), dass das Wasser der Leitung seines Heimathortes, welche aus Sammelröhren dicht neben dem Ufer der Ruhr gespeist wird, nach Gewitterregen trübe wird und eine matt weissliche Färbung annimmt. Während das Leitungswasser in vier zu verschiedenen Zeiten angestellten Versuchen nur 400 bis 480 Keime im Cubikcentimeter enthielt, fanden sich 12 bis 24 Stunden nach heftigen Gewitterregen 660 und 720 Keime.

Die bakteriologische Prüfung gewährt uns mithin Anhaltspunkte, um die Bedeutung dieser Trübungen zu beurtheilen, und ist daher geeignet, die Wirkung nicht nur der künstlichen, sondern auch der natürlichen Filtration zu controliren.

Bei Wasserwerken, welche Reservoire besitzen, ist darauf zu achten, dass der Schlamm, welcher sich allmählich am Boden absetzt, nicht bewegt und nicht mit in die Leitungen gespült werde; seinem Eintritt wird sofort ein Ansteigen der Bakterienzahl folgen. Längeres Verweilen des Wassers in den Reservoiren und Leitungen wird gleichfalls in den meisten Fällen eine Vermehrung der Mikroorganismen nach sich ziehen.

Bei den Brunnen kann der Unterschied in der Keimzahl bedingt sein durch zufällige Verunreinigungen, welche in den Brunnenkessel gerathen, und durch Schmutzzuflüsse, welche von oben oder von der Seite her continuirlich oder discontinuirlich eindringen.

Sodann bewirkt die ungleichmässige Vertheilung der Mikroorganismen Schwankungen im Keimgehalt. Die Bakterien halten sich da auf, wo sie die besten Lebensbedingungen finden. Einige Arten werden daher vorwiegend an der Oberfläche leben, andere schliessen sich den schwebenden Partikelchen an und wieder andere vermehren sich am Boden.

Ausserdem sind manche Organismen durch eine mehr oder weniger lockere Schleimschicht mit einander vereint, sie bilden somit Verbände in dem Wasser. Gelangt zufällig eine dieser Bakterienanhäufungen in eine Probe hinein, so werden viel Bakterien gefunden, während die nächste Probe, wenn ihr diese An-

[1]) Briefliche Mittheilung.

häufungen fehlen, sich als nahezu keimfrei erweisen kann. Selbstverständlich sind die Spaltpilze auch in den offenen Wässern vielfach verschieden vertheilt.

Von Einfluss auf die Schwankungen in der Zahl der Bakterien sind ferner, wie wir früher zeigten, die Temperatur und der Gehalt des Wassers an Nährstoffen.

Beide Einflüsse gebrauchen indessen eine geraume Zeit, um sich geltend zu machen. Die günstigsten Bedingungen dazu sind in stagnirenden Wässern gegeben.

Wir werden daher in stagnirendem Wasser, welcher Art es auch sei, gewöhnlich mehr Mikroorganismen antreffen, als in einem Wasser, welches stets erneuert wird. Am deutlichsten tritt diese Erscheinung bei den Wasserleitungen zu Tage, was aus folgenden Angaben ersichtlich ist.

In Petersburg hat nach den Angaben von Poehl auf der Wyborger Seite das Leitungswasser nur in den zur medicinischen Akademie gehörigen Bezirken die erforderliche Circulation. Eine in der Akademie entnommene Probe enthielt 9538 Bakterien pro Cubikcentimeter. In den übrigen Bezirken ist die Bewegung des Wassers viel geringer, eine von dort geschöpfte Probe enthielt daher 23712 Keime im Cubikcentimeter.

Becker[1]) constatirte in sieben zu verschiedenen Zeiten geschöpften Wasserproben aus den Auslasshähnen der Gothaer Wasserleitung

9, 50, 19, 14, 7, 21, 12

entwickelungsfähige Keime pro Cubikcentimeter, während aus zwei anderen Proben, welche er entnommen hatte, nachdem die Leitung Tags vorher längere Zeit abgestellt war, sich 312 und 101 Colonien pro Cubikcentimeter entwickelten.

v. Frisch liefert ein ähnliches Beispiel: Die Wiener Hochquellenleitung ergab ihm bei den constant laufenden Brunnen im Mai und Juni

8, 13, 28, 42, 25, 34, 13 Colonien,

während zu denselben Zeiten das Wasser aus einem nur bei jeweiligem Gebrauch geöffneten und im vierten Stock eines Hauses belegenen Ausflusshahn, nachdem man es vor dem Einfüllen in die Versuchsgefässe fünf Minuten hatte laufen lassen, 574, 571 und 531 Mikroorganismen pro Cubikcentimeter auf der Gelatine zum Auskeimen kommen liess.

---

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, Erfahrungen u. s. w.

Die Einwirkung des Stagnirens bei Brunnen ist am besten aus der Wirkung des Abpumpens zu ersehen.

Sohnke fand in einem Brunnen einmal 56 000 Bakterien im Cubikcentimeter und ein anderes Mal, nachdem er rasch hintereinander 15 cbm Wasser hatte auspumpen lassen, fast gar keine Keime. Die ausgepumpte Menge Wasser muss eine verhältnissmässig grosse sein, wenn man einen derartigen Erfolg erzielen will. Wir liessen einen Brunnen mit weitem Kessel, aus welchem täglich gegen 3 cbm Wasser entnommen werden, 1/2 Stunde lang abpumpen und fanden vor dem Abpumpen 600 und 720, nach dem Pumpen 640 und 800 Bakterien im Cubikcentimeter Wasser. Heraeus bestimmte den Keimgehalt zweier Brunnen in Hanau:

	im Cubikcentimeter	
Brunnen Nr. 21 enthielt nach 12stündiger Ruhe und 2 Minuten währendem Abpumpen . . .	195	Bakterien
nach 3/4 stündigem Pumpen	125	"
nach abermaligem 3/4 stündigem Pumpen . . .	55	"
Ein Privatbrunnen führte nach 36stündiger Ruhe	5000	"
1/2 Stunde nach dem vollständigen Auspumpen	35	"
Ein Brunnen mit Dampfbetrieb hatte	15	"
nach achttägiger Ruhe	3000	"

Heraeus hat ferner nachgewiesen, dass unabhängig von den gelösten Substanzen diejenigen Brunnen die wenigsten Keime enthielten, welche am meisten benutzt wurden.

Betrachtet man die in der Arbeit von de Blécourt[1]) enthaltenen Tabellen, so stellt sich gleichfalls heraus, dass die öffentlichen Brunnen Groningens, also diejenigen, welche am meisten abgepumpt werden, durchschnittlich nicht so viel Mikroorganismen enthalten, als die privaten.

Durch das Abpumpen der Brunnen wird nicht allein der Keimgehalt, sondern auch der Gehalt an den gelösten Bestandtheilen des Wassers verändert, der letztere indessen in viel geringerem Grade als der erstere.

Ueber das gegenseitige Verhältniss vermögen die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen einigen Anhalt zu geben.

---

[1]) Quantitatief bakteriologische onderzoekingen over het Groninger grond- en leidings water. Groningen 1885, pag. 44 — 62.

Keimgehalt und chemische Analyse einiger Brunnen vor und nach dem Abpumpen.

Brunnen	Keimzahl im Cubikcentimeter	Milligramm in 100 ccm			
		Kalium-permanganat-verbrauch	Ammoniak	Chlor	Salpeter-säure
Brunnen aus Wandsbeck[1]:					
vor der Reinigung . . .	Sehr viele Colonien	1,01	Mehr als zulässig	1,35	2,38
nach der Reinigung . .	1000	0,83	Spur	1,45	1,20
Brunnen aus Altona:					
nach der Reinigung und mehrere Minuten langem Abpumpen I.	10—30	0,84	0	0,98	1,33
nach der Reinigung und mehrere Minuten langem Abpumpen II.	10—50	0,58	0	0,372	0,74
Junkerstrasse in Berlin[2]:					
längere Zeit vorher nicht im Betriebe	8436	1,37	0,285	13,84	0
Derselbe Brunnen:					
nach 10 Minuten langem Pumpen	298	1,26	0,274	12,74	0
Wilhelmstrasse 75 im Hofe:					
direct	9500	0,8	0,004	4,9	2,5
nach ½ stündigem Abpumpen	4600	0,7	0,007	4,6	3,1
Brunnen Nr. 27 in Belgard:					
direct	130 000	1,20	Mehr als 0,20	40,00	Mehr als 0,40
2 Tage nach dem Auspumpen u. Ausschöpfen .	600	1,04	0	35,50	Spur
nach 4 Tagen	3800	—	—	—	—
nach 15 Tagen	90 000	—	—	—	—
nach einem Jahre, als der Brunnen viel mehr gebraucht wurde	10 000—20 000	—	—	—	—

Maschek[3]) erhielt bezüglich des Keimgehalts der Brunnen etwas andere Resultate; er theilt die von ihm untersuchten Brunnen in drei Classen, in sehr stark benutzte, stark benutzte und schwach benutzte.

1) Pfuhl, Deutsche Militärärztliche Zeitschrift, 1886, Heft I.

2) Aus den Acten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.

3) Briefliche Mittheilung.

Es enthielten

sehr stark	stark	schwach	Keime	
benutzte Brunnen			zwischen	und
1[1]			10 —	20
—	1	1	30 —	50
—	1	—	100 —	300
4	4	1	300 —	500
2	5	7	500 —	1000
2	14	5	1000 —	2000
3	5	3	2000 —	3000

Bei Beurtheilung dieser und ähnlicher Angaben ist natürlich, die im Brunnen enthaltene Wassermenge zu berücksichtigen. Ist dieselbe gross, so wird auch sehr starkes Abpumpen nur eine mässige Wirkung haben; ist sie klein, so vermag schon eine geringere Benutzung das Wasser vollständig zu erneuern.

Bolton giebt an, er habe gefunden, dass nach anhaltender starker Wasserentnahme eine wesentliche Verminderung des Bakteriengehaltes im Brunnenwasser eintrete, doch erwähnt er auch einige Ausnahmen. In einem Falle hatte der Brunnen vor dem Schliessen 152 bezw. 232 Mikroben im Cubikcentimeter; das erste Wasser nach dreizehnstündiger Pause enthielt 44 bezw. 32 Keime im Cubikcentimeter, nach 15 Minuten währendem Pumpen fanden sich 1000 bezw. 760 und nach zweistündigem Pumpen 108 bezw. 105 Bakterien. Der zweite Brunnen enthielt in der ersten Wasserprobe nach zwölfstündiger Pause 40 bis 60 Mikroorganismen, nach einstündigem Pumpen indessen 220 bezw. 300 und nach anderthalb-, zwei- und dreistündigem Pumpen je 60 Keime im Cubikcentimeter.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass im Allgemeinen durch ein längere Zeit dauerndes Abpumpen, d. h. eine Entfernung des im Brunnenkessel ursprünglich vorhandenen Wassers und Nachströmen neuen Wassers der Keimgehalt sinkt, dass aber andererseits Fälle vorkommen, in welchen die Herabminderung der Keimzahl gering ist oder überhaupt fehlt. Zur Erklärung dieses Sachverhalts lässt sich anführen, dass der Wassergehalt der Kessel

---

[1]) Kasernenbrunnen 33 m tief, mit Dampfmaschine gepumpt, um das zum Bau der Kaserne erforderliche Wasser zu liefern.

bei verschiedenen Brunnen ein durchaus verschiedener ist und dass längeres Abpumpen ohne weitere Controle keinerlei Garantie für die vollständige Entfernung der ursprünglich vorhandenen Wassermasse, bezw. der darin lebenden Mikroorganismen bietet.

Ein weiterer Grund, wesshalb zuweilen nach lange anhaltendem, energischem Abpumpen die Keimzahl zunimmt, statt abzunehmen, dürfte darin liegen, dass sich der Sauger dicht über dem Brunnengrund befindet, oder dass das Wasser in kleinem Querschnitt rasch in die untere Oeffnung des Brunnenrohres einströmt. In beiden Fällen werden mit dem aufgewühlten Schlamm bezw. mit den losgerissenen Stückchen Erde diejenigen Bakterien in das Wasser gelangen, welche im Laufe der Zeit sich im Schlamm oder auf dem Boden abgelagert hatten und bei ruhigem, gleichmässigem Betrieb dort liegen geblieben wären.

Ferner ist denkbar, dass durch starkes Pumpen Colonien von Bakterien, die in der Pumpe, am Gestänge, im Pumpenrohr oder an der Brunnenwandung sitzen, losgelöst werden und in das Wasser gelangen.

Von grosser Wichtigkeit würde es sein, darüber sichere Auskunft zu erhalten, ob die in dem Brunnenwasser aufgefundenen Bakterien den oberen Bodenschichten oder dem Grundwasser entstammen, oder ob sie durch Vermehrung zufällig in den Brunnen gerathener Keime entstanden sind. In den beiden ersteren Fällen würden, wie bereits früher erwähnt ist, gelegentlich auch pathogene Keime mit den unschädlichen Bakterien eindringen können, während die ausschliesslich durch Vermehrung im Brunnen entstandenen Mikroorganismen als harmlos anzusehen sind.

Man hat vielfach angenommen, dass sich aus einer starken Verminderung der Keimzahl eines Brunnenwassers beim Abpumpen das Nichtvorhandensein unreiner Zuflüsse erschliessen lasse; diese Annahme trifft jedoch nicht ganz zu.

Nimmt die Bakterienzahl bis zu einer gewissen niedrigen Grenze ab, so ist dadurch noch nicht constatirt, dass keine Keime zufliessen, sondern nur erwiesen, dass zu der betreffenden Zeit entweder keine oder relativ wenig Keime in den Brunnen gelangen. Die unreinen Zuflüsse, welche die Bakterien zuführen, können discontinuirliche sein, z. B. nur statthaben nach Regengüssen, oder wenn Waschwasser ausgegossen wird, oder wenn in einem nicht weit entfernt liegendem, mit Schmutzwasser gefülltem Reservoir, sei es ein Tümpel, eine Kothgrube oder dergleichen, ein gewisses Niveau erreicht wird u. s. f.

Ferner kann die Masse des unreinen zufliessenden Wassers im Verhältniss zu der des zuströmenden reinen Wassers gering

sein. „Dringt in der Zeiteinheit ein Cubikmeter reines Grundwasser in den Brunnen und fliesst ein Cubikcentimeter Schmutzwasser mit einer Million Keimen in derselben Zeit zu, so hat jeder Cubikcentimeter des Mischwassers nur einen einzigen Keim; jedoch können unter diesen relativ wenigen Keimen sehr wohl pathogene Mikroorganismen vorhanden sein". (Heraeus.)

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich des Grundwassers. Dass letzteres an einzelnen Stellen Mikroorganismen enthält, ist nicht zu bezweifeln; solche Fälle sind indessen nicht häufig, und im Allgemeinen dürften vom Grundwasser aus erheblich weniger Bakterien in die Brunnen gelangen, als daraus beim Abpumpen nach längerer Ruhe entfernt werden.

In beiden Fällen braucht somit eine starke Herabminderung der Bakterienzahl die Keimfreiheit des zuströmenden Wassers nicht anzuzeigen. Durch das Abpumpen wird gewöhnlich ein bedeutendes Sinken der Keimzahl bewirkt werden, dasselbe wird aber dann fehlen, wenn die zufliessenden Wässer viel Mikroorganismen enthalten.

Würden nach längerem Pumpen alle Bakterien entfernt sein, so spräche das wohl gegen continuirliche unreine Zuflüsse, jedoch würden zeitweilige Zuströmungen von Schmutzwasser auf diese Weise nicht aufgedeckt.

Andererseits ist es jedoch selbst bei Zufluss von absolut keimfreiem Grundwasser nahezu unmöglich, einen Brunnen durch Abpumpen gänzlich von den darin befindlichen Bakterien zu befreien. An der Brunnenwand, an dem Pumpenrohr, in der Pumpe, zwischen den kleinen, an festen Gegenständen haftenden Algen u. s. w. befinden sich Mikroorganismen. Wenn es auch gelingen sollte, die frei im Brunnenwasser befindlichen Spaltpilze durch fleissiges Pumpen zu entfernen, so ist doch nicht zweifelhaft, dass die soeben erwähnten Keime theilweise zurückgehalten werden; sie mischen sich dann in mehr oder minder grosser Zahl dem Wasser bei und bilden „constante und unvermeidliche Versuchsfehler" (Plagge und Proskauer). Die Grösse dieser Versuchsfehler, d. h. die Zahl der Bakterien, welche sich bei Ausschluss unreiner Zuflüsse nach ergiebigem Abpumpen findet, muss sich richten nach der Art, Construction und Grösse des Brunnens und der Pumpe, nach dem mehr oder minder starken Wachsthum kleiner Pflanzen u. s. w.; sie wird ferner abhängig sein von der Zeit, während welcher das Wasser im Brunnen stehen geblieben ist, von der Art der Bakterien, von dem mehr oder minder festem Anhaften derselben u. s. f.

Würde man die Grösse des Versuchsfehlers kennen, hätte man eine gewisse, fest normirte Zahl für denselben, so würde deren Ueberschreitung, sofern der Brunnen wirklich abgepumpt ist, für unreine Zuflüsse sprechen.

Um, wenn möglich, die Grösse dieser Zahl kennen zu lernen, und hauptsächlich um überhaupt den Einfluss eines consequenten, lange fortgesetzten Abpumpens auf die Brunnen zu bestimmen, sind von Einem von uns und auf unsere Veranlassung von Prof. Maschek in Leitmeritz einige Versuchsreihen angestellt worden, deren Ergebnisse wir im Nachstehenden mittheilen.

Die einfachsten Verhältnisse bieten die Röhrenbrunnen. Die von uns dem Versuch unterworfenen Röhrenbrunnen liegen auf einem Gebiet, dessen Durchmesser ungefähr $1/_5$ Meile beträgt. Die Brunnen sind sämmtlich bis in eine Tiefe von 4 bis 5 m getrieben und stehen höchstens 1 m tief in der wasserführenden Schicht, welche aus Kies oder Schotter, dem alten Saalegeröll, besteht.

Eine eigentliche Kesselbildung um den unteren Rohrtheil ist in dem grobkiesigen Boden um so weniger anzunehmen, als schon sehr bald nach dem Setzen der Pumpe der Sand aus dem Wasser verschwindet. Die Temperatur des Wassers schwankte während der Monate Februar, März, April, Mai und Juli zwischen 8 und 9° C. Die Rohrweite beträgt entweder 1,8; 2,5; 3,5 oder 5 cm. Nimmt man an, die Rohre seien sämmtlich 5 cm weit und die Höhe des Wasserstandes sei 1 m, so beträgt die Wassermenge in jedem Brunnenrohr etwa 2 Liter, die Capacität des ganzen Rohres zwischen 8 und 10 Litern. Die Rohre sind indessen nur selten ganz mit Wasser gefüllt, da man das Ventil undicht macht, um so ein Zurückfliessen des Wassers zu bewirken und damit ein Zerspringen dieser Art von Pumpen durch das Einfrieren im Winter zu verhüten.

Jeder Brunnen wurde zweimal der Untersuchung unterworfen. Dieselbe wurde in der Weise angestellt, dass zuerst mit ein paar Pumpenschlägen das zum Anschlagen der Pumpe erforderliche, von oben eingebrachte, sterilisirte und das im Rohr stehende Wasser entfernt wurde, darauf folgte die Probeentnahme und nun wurde eine halbe Stunde lang ununterbrochen gepumpt.

In dieser Zeit konnten überall, wie die Messungen ergaben, gegen 300 Liter Wasser gehoben werden. Hierdurch wurde also in jedem einzelnen Falle das ursprünglich vorhandene Wasser 150 mal erneuert. Aus der folgenden Tabelle ergiebt sich der Einfluss, welchen ein solches energisches Abpumpen auf den Keimgehalt des Wassers ausübte.

zweiten Untersuchung	Brunnen	Anzahl der Bakterien vor dem Abpumpen	Anzahl der Bakterien nach dem Abpumpen	Anzahl der Schimmel vor dem Abpumpen	Anzahl der Schimmel nach dem Abpumpen	Klarheit bezüglich Trübung	Bemerkungen
/2.	A.	185 172	21 14	—	—	klar	Mehrere Tage unbenutzt
/5.	„	490 380	104 115	—	—	klar	
/2.	B.	178 135	188 155	—	—	Das Wasser ist immer etwas trübe	Täglich wird ungefähr ½ cbm Wasser dem Brunnen entnommen
/5.	„	16 26	15 16	13 27	18 19		
/2.	C.	16 17	10 18	—	—	klar	Tägliche Entnahme ungefähr ¾ cbm
/5.	„	54 63	34 65	57 52	24 48	klar	
2.	D.	22 24	16 18	—	—	klar	
5.	„	46 61	42 41	16 23	20 30	Vor und nach dem Pumpen sehr leicht getrübt „nicht ganz blank“ Rost	
3.	E.	704 610	104 90	—	—	Vor dem Pumpen leicht gelbröthlich, nach dem Pumpen klar	Tägliche Entnahme ungefähr 1 cbm
3.	F.	4070 4400	3700 1900	—	—	Vor dem Pumpen deutlich trübe, grau; nach dem Pumpen klarer, aber noch nicht ganz klar	Täglich wird ungefähr ½ cbm entnommen
5.	„	150 250	900 840	—	—	Vor dem Abpumpen klar, nach dem Abpumpen erdige Partikel	
3.	G.	1040 812	455 360	—	—	Vor dem Abpumpen sehr trübe, rostig, starker thoniger Bodensatz, nach dem Pumpen der Bodensatz geringer	War während des Winters gar nicht benutzt

Datum der ersten und der zweiten Untersuchung	Brunnen	Anzahl der Bakterien vor dem Abpumpen	Anzahl der Bakterien nach dem Abpumpen	Anzahl der Schimmel vor dem Abpumpen	Anzahl der Schimmel nach dem Abpumpen	Klarheit bezüglich Trübung	Bemerkungen
14./5.	»	700 800	210 240	—	—	Vorher stark, nachher schwach trübe	War während des W- ters gar nicht benut
18./3.	H.	200 210	90 80	—	—	Vor dem Pumpen fast klar, nachher ganz klar	Tägliche Entnahme ungefähr $^3/_4$ cbm
14./5.	»	40 30	140 145	—	—	Vorher klar, nachher erdige Partikel	
18./3.	I.	387 310	830 720	—	—	klar	Der Brunnen hat im Sommer oft kein Wass Wird wöchentlich nu zweimal benutzt
14./5.	»	260 225	60 80	—	—	Vorher etwas trübe, erdige Partikel, nachher klar	
4./4.	K.	40 20 60	37 305 194	98 98 52	10 14 24	klar, aber vor dem Pumpen etwas röthlich	Sehr stark benutzt, täglich 2 bis 3 cbm
6./5.	»	42 40 34	16 2 6	5 8 20	19 25 27	Vorher ganz leicht getrübt, nachher klar	
4./4.	L.	59 63 60	46 42 48	9 8 8	3 8 8	klar	Tägliche Entnahme 1 cbm
6./5.	»	190 155 160	30 55 30	24 14 24	20 5 10	klar	
4./4.	M.	100 113 70	246 198 52	10 11 8	25 16 8	klar	Tägliche Entnahme 2 cbm
6./5.	»	140 75 —	120 50 46	—	—	klar	Tägliche Entnahme 4 bis 5 cbm

In der zweiten Versuchsreihe wurde ein 4,8 m tiefer Röhrenbrunnen, welcher 1,10 m im Grundwasser stand und dessen Durchmesser 5 cm betrug, an neun aufeinander folgenden Tagen abgepumpt.

Die Menge des Wassers, welche bis zum Grundwasserspiegel in dem Pumpenrohr stand, betrug 2,1 Liter; war das ganze Rohr gefüllt, so betrug die Wassermenge ungefähr 10 Liter.

Nach Beginn des Pumpens, sodann nach einer Entleerung von 1,1 cbm Wasser und zuletzt nach Entleerung von im Ganzen 2,2 cbm Wasser, d. h. nachdem die ursprünglich vorhandene Wassermenge 500 und 1000 Mal erneuert war, oder nachdem die ganze im Rohr stehende Wassersäule 100 und 200 Mal entfernt worden war, wurden Proben entnommen und mittelst des Nährgelatineverfahrens auf ihren Keimgehalt untersucht.

Die Resultate sind nachstehend verzeichnet; die Zahlen geben die aus 1 ccm des untersuchten Wassers gewachsenen Colonien an.

Datum	Anfang	Mitte	Ende
	des Versuches		
6./7.	1200	162	120
	—	380	460
7./7.	476	800	2750
	414	900	1800
8./7.	265	—	305
	290	—	290
9./7.	218	950	52
	274	480	108
10./7.	63	236	235
	122	400	240
11./7.	175	186	117
	250	245	170
12./7.	128	43	74
	131	37	46
13./7.	166	115	60
	182	90	64
14./7.	127	280	250
	142	229	300

In beiden Versuchsreihen tritt oft ein bedeutendes Schwanken im Keimgehalt zu Tage. Bei einigen der Brunnen ist die Bakterienzahl vor dem Abpumpen gross und nimmt mit der Dauer des Abpumpens ab, bei anderen ist sie anfänglich gering und nimmt beim Abpumpen zu. Nicht selten fällt mit dem Ansteigen der

Mikroorganismen bei der energischen Entleerung der Brunnen eine Trübung des Wassers zusammen.

Es ist wahrscheinlich, dass in diesen Fällen durch das lange anhaltende Pumpen mit den Erdpartikelchen zugleich die daran haftenden Bakterien losgerissen und in dem Wasser vertheilt worden sind.

Andererseits zeigt die Tabelle, dass der grössere Bakteriengehalt nicht immer mit einer Trübung zusammenfällt; man darf daraus vielleicht folgern, dass Bakterien, welche irgendwo im Rohr oder in der Pumpe an einer geschützten Stelle sich entwickelt hatten, durch das kräftige Pumpen entfernt wurden und sich dem Wasser beimischten.

Für diese Annahme sprechen auch möglicherweise der Wechsel in der Keimzahl bei der letzten Versuchsreihe und die in ein und derselben Wasserprobe gefundenen, von einander mehrfach stark abweichenden Bakterienmengen. Wenn aus ein und derselben Probe des Brunnens K. auf drei zu gleicher Zeit und auf ganz dieselbe Weise hergestellten Platten mit Nährgelatine 37, 194 und 305 Colonien wachsen, so müssen die Mikroorganismen in diesem Falle ungleich im Wasser vertheilt gewesen sein, sie müssen gewissermaassen Bakterienverbände mit mehr oder minder grossen Zwischenräumen zwischen den einzelnen Individuen gebildet haben. Derartige grosse Unterschiede in der Zahl treten bei Bakterien, die längere Zeit im Brunnenwasser verweilt haben, gewöhnlich nicht zu Tage.

Für die untersuchten Brunnen hat somit das starke Abpumpen keine gleichmässige Wirkung gehabt, und ferner ist es bei keiner der angewendeten Versuchsanordnungen gelungen, den sog. Versuchsfehler für die betreffenden Brunnen zu finden.

In den vorstehenden Fällen ist indessen nicht festgestellt, ob das zuströmende Grundwasser wirklich keimfrei ist; in einer Tiefe von 4 bis 5 m können immerhin noch Bakterien im Grundwasser enthalten sein, besonders, wenn die wasserführende Schicht sehr weitporig ist. Die Schwankungen im Bakteriengehalt des zu Tage geförderten Wassers würden in unserem Falle nicht gegen unreines Grundwasser sprechen, da die Vertheilung der Mikroorganismen in dem in unzähligen kleinen Canälen stehenden Grundwasser naturgemäss eine ungleichmässige sein muss.

Um zu wissen, ob die gefundenen Mikroorganismen dem Rohr, der Pumpe oder dem Grundwasser entstammen, hätte man entweder unter gewissen antiseptischen Cautelen einen Brunnen senken oder die Pumpe und das Rohr vollständig desinficiren müssen. Desinfectionen von Pumpen zum Zwecke der Vermeidung von

Fehlern bei Bestimmung des Keimgehalts sind unseres Wissens zuerst von Kowalsky bei Wiener-Neustadt versucht worden; wenn seine Versuchsanordnung auch nicht ganz einwurfsfrei ist, so verdienen seine Resultate gleichwohl Beachtung. Kowalsky schüttete Alkohol in die Brunnenrohre und flammte sie aus; besser dürfte es sein, passende chemische Desinficientien anzuwenden. Der berechtigte Widerspruch der Brunnenbesitzer verbot uns, in dieser Weise der Frage nach der Herkunft der Bakterien näher zu treten.

Um über die Einwirkung energischen Pumpens von Kesselbrunnen auf den Keimgehalt Aufschluss zu erhalten, sind von Maschek sehr sorgfältig ausgeführte Versuche[1]) in grosser Anzahl angestellt worden.

Wir berichten aus Gründen der Raumersparniss im Folgenden ausführlich nur über einen Theil dieser Versuche, jedoch insoweit, als dies erforderlich ist, um dem Leser einen genauen Einblick in die dabei erhaltenen Resultate zu verschaffen.

Maschek bestimmte bei jedem einzelnen Brunnen die Tiefe und Weite desselben, den Wasserstand, die Art der Pumpe, die Weite der Rohre, die Menge des entnommenen Wassers, und rechnete dann aus, wie viel von dem ursprünglich vorhandenen Wassers beim Schluss des Versuches noch im Brunnen verblieben war. Nach Bestimmung der Zahl der Mikroorganismen durch das Plattenverfahren bei Beginn des Versuches (Rubrik Nr. 12 der Tabelle) stellte Maschek nach mehrstündigem Abpumpen eine zweite Untersuchung des Bakteriengehaltes an (Nr. 13 der Tabelle); dieser folgte zum Schluss des Versuches eine dritte Untersuchung (Rubrik Nr. 14). Sodann stellte der Autor anderweitig durch Rechnung die Menge der Bakterien fest, welche schliesslich in dem Wasser noch hätte vorhanden sein müssen (Rubrik Nr. 15 der Tabelle).

Die Differenzen zwischen den beiden letzteren Zahlen in Verbindung mit den in Rubrik Nr. 12 aufgeführten ergeben den Werth des Abpumpens. Eine weitere, gewöhnlich am folgenden Tage entnommene Probe (Rubrik Nr. 17) giebt die Vermehrung zwischen dritter und vierter Probeentnahme an.

(Siehe Tabelle auf Seite 576/77.)

Aus diesen Versuchen folgt, dass es sehr schwer ist, bei Brunnen mit grossem Wassergehalt das ursprünglich vorhandene Wasser durch Pumpen vollständig zu entfernen. Wenn bei Brunnen mittlerer Grösse dazu mehr als sechs Stunden und bei weiten Brunnen

---

[1]) Diese Versuche sind zur Zeit noch nicht anderweitig veröffentlicht.

Datum, Wassertemperatur Celsius, und Entnahmestelle	Brunnentiefe, Weite und Wasserstand in Metern	Ausmauerung des Schachtes	Pumpwerk. Art der Rohre. Weite derselben in Millimetern. Gestänge.	Geologische Beschaffenheit der Brunnensohle	Umgebung des Brunnenschachtes	Zeit der Wasserhebung in Stunden	Hectoliter gehobenes Wasser	Volum des ursprünglich im Brunnen vorhandenen Wassers
1.	2.	3.	4.	5	6.	7.	8.	9.
4./2. 1888 9,3° öff. Brunnen Ringplatz	22,8 1,9 2,1	Ziegel sehr gut erhalten	Zwei Pumpwerke, eines mit Holzröhren, eines mit Emailleröhren 91, 85. Holz.	Rollkiesel	Ringplatz, gut gepflastert	6 6	120,6 154,8	60
8./2. 1888 10,2° öff. Brunnen Capuzinerplatz	14,0 1,2 0,9	Sandstein-Quader	Holz 85 Holz	Sand	freistehend auf einem kleinen Platz	7	128,5	10,
10./2. 1888 9,0° öff. Brunnen Dominikanergasse	14,3 1,35 1,12	Sandstein-Quader	2 Pumpwerke, eines mit Emailleröhren, eines mit Holz 91, 85 Holz	Sand	steht in dunkler ungesunder Gasse. Das Grubensystem in schlechtem Zustand	5 5	126,0 84,0	16
14./2. 1888 10,0° öff. Brunnen Wenzelsplatz	31,0 1,9 6,8	Ziegel	Holz 88 Holz	Nur zur Hälfte ausgemauert, der untere Theil steht im Pläner	kleine schmutzige Häuser in der Nähe	12	217	192
1./3. 1888 9,7° Rudolfstr.	14,5 0,9 0,8	Ziegel	Holz 89 Holz	Kies	Hauptcanal 3 m entfernt	8	148,8	5
25./2. 1888 9,7° öff. Brunnen Stephansvorstadt	11,5 1,13 0,96	Ziegel	Holz 91 Holz	Kies	freier Platz	7	132,3	9
4./3. 1888 9,9° öff. Brunnen Fleischergasse	6,7 0,9 2,55	Ziegel	Emaille 91 Eisen	Kies	neuer Stadttheil. Schlechte Canalisation	12,50	311,8	16
6./3. 1888 9,7° öff. Brunnen Giselagasse	7,9 1,45 2,34	Ziegel	Emaille 91 Eisen	Sand	freier Platz	8	190,1	38
9./3. 1888 9,9° öff. Brunnen Jesuitenstiege	11,2 1,1 0,9	Ziegel	Emaille 91 Eisen	Sand	steht frei	7,40	193,2	8
22./4. 1888 9,5° Mühlgasse Nr. 5.	6,2 1,5 1,2	Quader	Holz 88 Holz	Sand	grosser schmutziger Hof	8	139,2	21.
16./2. 1888 9,3° öff. Brunnen Domplatz	26,85 1,75 1,6	Bruchsteine und Quader	Holz 91 Holz	Kies	grosser freier, reiner Platz ohne Pflasterung	9	145	37
28./3. 1888 10,1° Dominikgasse	17,3 1,5 1,25	Bruchstein	Holz 90 Holz	Sand	In der Nähe ein als Abort benutzter, nie gereinigter Brunnen	9,40	182	22
20./4. 1888 9,4° Mühlstr. Nr. 21.	5,8 1,1 1,0	Bruchstein	Holz 90 Eisen	Sand	freier Platz	5	90	9

… pumpen noch vorhandenen Wassers in Hectolitern	Grad der Verdünnung	Zahl der aus 1 ccm des ursprünglichen Wassers zur Entwickelung gekommenen Colonien nach 15 Minuten währendem Pumpen (6 Platten)	Zahl der Colonien aus 1 ccm Wasser nach mehrstündigem Pumpen	Zahl der Colonien aus 1 ccm des zuletzt geschöpften Wassers (6 Platten)	Berechnete Zahl der Colonien, welche aus 1 ccm des zuletzt geschöpften Wassers hätten gezüchtet werden müssen	Zeit der vierten Untersuchung	Zahl der Colonien pro 1 ccm der vierten Untersuchung nach mehrstündigem Pumpen	Bemerkungen
10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	8.
07	1/600	458 475	140 152	68 53	4 — 5	5./2.	62	Die obere Zahlenreihe giebt die Leistungen des ersten Pumpwerkes, die untere die des zweiten
0012	1/83 000	578	179	73	0	9./2.	68	
002	1/800 000	1486 1536	381 385	256 270	0	12./2.	237	wie bei 1
	1/3,2	2750	1286	1064	859	15./2.	1432	
0	—	896	182	63	0	2./3.	52	
0047	1/2 020 000	578	175	59	0	26./2.	83	
000028	1/551 000 000	1250	362	62	0	5./3.	78	
48	1/98	37	29	25	0	7./3.	28	
00000027	1/330 000 000	5376	2820	695	0	10./3.	632	
31	1/875	5100	2008	515	6	23./4.	630	
5	1/4799	738	155	146	16	17./2.	52	
08	1/4313	6800	2748	1385	2	29./3.	1876	
427	1/22 000	2780	975	245	0	21./4.	293	

mehr als zwölf Stunden ununterbrochener Arbeit erforderlich sind, so verbietet sich in vielen Fällen ein vollständiges Auspumpen von selbst. Die Einwirkung des Pumpens auf den Keimgehalt des Wassers ist unsicher; sie wird ausser durch die Zeit des Pumpens am meisten durch die Wassermenge im Brunnen beeinflusst. Bei einem Brunnen mit 19 cbm Wasser sank die Keimzahl innerhalb 12 Stunden von 2750 auf 1064, bei einem anderen Brunnen mit 6 cbm Wasser von 458 auf 68, bei einem dritten mit nur 0,5 cbm Wasser in achtstündiger Arbeit von 896 auf 63. Von Einfluss ist natürlich auch die Zahl der ursprünglich vorhandenen Keime: 5100 Bakterien, welche auf 510 reducirt wurden, stehen 37, die nur auf 25 zurückgebracht werden konnten, gegenüber; allerdings war in letzterem Falle die Wassermenge fast doppelt so gross als in ersterem.

Aus den Untersuchungen Maschek's lässt sich schliessen, dass durch ein stundenlang dauerndes, ununterbrochenes Abpumpen der Brunnen wohl eine Verminderung der Bakterien zu erzielen ist, dass indessen allgemeine Regeln bezüglich der Grösse der Keimverminderung sich anscheinend nicht aufstellen lassen.

Ebenso wenig als die von uns ausgeführten, vorhin erwähnten Versuche geben die von Maschek angestellten einen sicheren Aufschluss über die Abstammung der Keime: ob dieselben mit dem Grundwasser zugeführt werden, ob sie mit dem Leckwasser von oben her einfliessen oder ob sie von den Brunnenwandungen und dem Pumpapparat losgerissen werden. Für einige Brunnen ist die erste Annahme unwahrscheinlich. So darf man nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen wohl annehmen, dass ein 25 m unter der Erdoberfläche stehendes Grundwasser bakterienfrei ist, und doch enthielt der Brunnen am Domplatz, dessen Wasserspiegel in 25,2 m Tiefe liegt, noch nach neunstündigem Pumpen 146 Bakterien, während er nach der Berechnung nur 16 in 1 ccm hätte führen dürfen.

Bei 5,6 m tief stehendem Grundwasser sind Mikroorganismen eher zu erwarten; nichtsdestoweniger führte der Brunnen in der Giselagasse nur 37 Bakterien, welche durch achtstündiges Pumpen auf 25 zurückgeführt werden konnten.

Ob die Nähe von Schmutzstätten eine Verunreinigung tiefstehenden Grundwassers bedingt, ist durch Maschek's Untersuchungen gleichfalls nicht vollständig aufgeklärt worden. Der genannte Autor giebt zwar von dem Brunnen Dominikanerstrasse Nr. 5 an, dass seine Bakterienzahl durch 9 Stunden 40 Minuten währendes Pumpen von 6800 nur auf 1385 statt auf 2 Bakterien, wie es die obige Rechnung verlangt, zurückgegangen sei, vermuthlich, weil

in der Nähe desselben ein Brunnenschacht liege, welcher als Abort benutzt werde und nie ausgeleert sei; aber von dem öffentlichen Brunnen in der Jesuitenstiege heisst es, er stehe frei und nichtsdestoweniger geht die Menge der Bakterien in 7 Stunden 40 Minuten von 5376 nur auf 695 zurück, während nach der Berechnung alle Bakterien hätten verschwunden sein sollen.

Somit zeigen Maschek's und unsere Versuche, dass bei Röhrenbrunnen, welche in grobporigem Boden auf 4 bis 5 m Tiefe eingesenkt sind, und bei Kesselbrunnen der gewöhnlichen Art durch starkes Abpumpen nur eine geringe oder doch nicht immer gleichmässige Wirkung erzielt wird und dass die Herkunft der unter diesen Umständen beobachteten Bakterien zweifelhaft bleibt.

Da es ausserdem gewöhnlich nicht darauf ankommt, zu erfahren, wie viel Mikroorganismen in dem Wasser günstigsten Falles enthalten sein können, sondern festzustellen, wie viel zu einer gegebenen Zeit in dem Wasser enthalten sind, so ist das gewöhnlich schwer ausführbare vollständige Abpumpen der Brunnen in den meisten Fällen nicht erforderlich, und es genügt unter den gewöhnlichen Verhältnissen die Entfernung des Wassers, welches in den Röhren gestanden hat. Die Entfernung desselben wird durch ein vielleicht 10 Minuten andauerndes Abpumpen in auskömmlichem Maasse erreicht.

XIII.

Die verschiedenen Arten der im Wasser vorkommenden Mikroorganismen.

In offenen Wässern können unter Umständen alle möglichen Bakterienarten vorkommen. Viele der zufällig in das Wasser gelangten Mikroorganismen werden indessen nach kurzer Zeit daraus wieder verschwinden, sei es dass sie zu Boden sinken bezw. niedergerissen werden oder dass sie absterben. Mit der Zeit vermindert sich die Artenzahl noch weiter, indem die Mikroorganismen, welche ihrer Natur nach im Wasser die günstigsten Lebensbedingungen finden, die übrigen Organismen mehr oder minder vollständig verdrängen. Von den bei der Herstellung ursprünglich in den Brunnen gelangten Keimen werden nach einiger Zeit alle

Arten bis auf die wenigen, soeben erwähnten eigentlichen „Wasserbakterien" verschwunden sein. Gelangen jedoch unreine Zuflüsse in einen Brunnen, so tragen diese fortwährend neue Arten hinzu. Wenige Arten sollten demnach für eine unverdächtige, viele Arten für eine verdächtige, auf unreinen Zuflüssen beruhende Herkunft der Bakterien sprechen. Zur Zeit ist diese Folgerung noch nicht experimentell controlirt bezw. durch einschlägige Beobachtungen ausreichend bestätigt. Will man der soeben angeregten Frage näher treten, so darf man nicht unberücksichtigt lassen, dass temporäre Verunreinigungen, welche in grösseren Zwischenräumen eintreten, der Beobachtung entgehen können, weil zu der Zeit der Probeentnahme und Untersuchung die fremden Bakterien möglicherweise schon wieder abgestorben sind.

Ferner ist die Bestimmung der Artenzahl in einem Wasser nicht immer leicht. Die Strömungen im Wasser, zumal im Brunnenwasser, sind nicht stark; es werden sich also darin Anhäufungen von Bakterien bilden, welche aus wenigen Organismen derselben Art entstanden sind. Gelangt eine derartige Colonie in eine Probe, so wird man über den wahren Gehalt des Wassers an den verschiedenen Arten von Mikroorganismen getäuscht. Weiter ist zu bedenken, dass wie im Wasser selbst, so auch auf den Nährgelatineplatten die selteneren Arten, von der dominirenden Art unterdrückt werden; wenn viele Organismen einer Art auf der mit Wasser und Nährgelatine beschickten Platte zum Wachsthum kommen, so bleiben die Colonien der weniger zahlreichen Arten, wenn sie überhaupt sichtbar werden, klein und lassen ihre charakteristischen Merkmale nicht zu Tage treten.

Bei den sogenannten Verdünnungsplatten, welche oft nur $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ ccm Wasser enthalten, fällt dieser Fehler allerdings fort, vorausgesetzt, dass die Verdünnung gross genug ist, dafür tritt aber wieder eine andere Fehlerquelle ein; sofern nämlich die Anzahl der Keime gering ist, kommen die unvermeidlichen Verunreinigungen, d. h. die bei den verschiedenen Manipulationen aufgefangenen Bakterien wesentlich in Betracht. Durchschnittlich rechnet man sechs Colonien pro Platte als durch Verunreinigung entstanden. Sind diese sechs Colonien verschieden, so zählt man fälschlich sechs weitere Arten, wodurch ein nicht unbedeutender Fehler bedingt wird. Derselbe lässt sich jedoch durch die später erläuterte Rollröhrchenmethode von v. Esmarch zum grossen Theil vermeiden.

Bislang sind wir über die Arten der Mikroorganismen, welche vorwiegend im Wasser gefunden werden, noch sehr wenig unter

richtet. Die meisten Forscher haben sich damit zufrieden gegeben, die Zahl der Mikroorganismen zu bestimmen und nur wenige Autoren haben einzelne Arten erwähnt, welche ihnen durch die Gestalt, das Wachsthum, die Farbe oder durch chemische Wirkungen besonders aufgefallen sind.

Ausführlichere Angaben macht Bolton; er beschreibt eine Anzahl von Organismen genauer, welche im Wasser gefunden wurden und sich in demselben stark vermehrten. Weitere Mittheilungen darüber haben Brünig, Maschek und Andere gebracht[1]).

Während der Drucklegung des letzten Theiles dieses Buches ist eine Arbeit von Adametz[2]) erschienen, in welcher in umfassender Weise eine grosse Reihe der im Wasser vorkommenden Mikroorganismen besprochen wird. Adametz hat die genaue Beschreibung der einzelnen Spaltpilze, ihr Verhalten zu den gebräuchlichen Farbstoffen, die Beschreibung der Platten-, Stich- und Strichkulturen, sowie das Verhalten auf festen, undurchsichtigen Nährböden und in verschiedenen Nährflüssigkeiten in Tabellenform übersichtlich dargelegt. Für die Klassifizirung der im Wasser vorkommenden Organismen ist die Arbeit von Adametz von hohem Werth, jedoch verbietet uns der Raum, jetzt noch auf die 87 verschiedenen Arten von Mikroorganismen, welche auf 37 Seiten abgehandelt werden, näher einzugehen. Andererseits giebt der Autor nicht an, ob die sämmtlichen von ihm aufgeführten Mikroorganismen bereits im Wasser gefunden sind (*Spirillum rubrum*, *Spirillum concentricum* etc!), bezw. wie das Wasser beschaffen war, in welchem die aufgefundenen Bakterien vorkommen. Gerade die letztere Angabe ist von weitgehender Bedeutung, denn möglicherweise ist nicht allein aus der Zahl der verschiedenen Arten, sondern auch aus dem mehr oder minder zahlreichen Auftreten bestimmter Arten von Mikroorganismen ein Schluss auf die Herkunft oder die Brauchbarkeit eines Wassers gestattet.

Zur Zeit liegt jedoch Material, welches nach dieser Richtung hin sichere Anhaltspunkte bietet, nicht vor; die bis jetzt gemachten bezüglichen Angaben sind spärlich oder unbestimmt und, soviel uns bekannt, nirgends mit Zahlen belegt. Wir müssen uns daher begnügen, auf diese Seite der Frage aufmerksam zu machen.

---

[1]) Maschek giebt ferner an, wie viel und welche Arten in jedem der untersuchten Brunnen enthalten waren; seine Mittheilungen sind die genauesten.

[2]) Die Bakterien der Trink- und Nutzwässer. Erstes Heft der Mittheilungen der Oesterr. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien, 1888.

Ueberhaupt verdienen die Bestimmung der Arten der in den Trink- und Nutzwässern gefundenen Bakterien und die Beziehungen derselben zu der chemischen Beschaffenheit des Wassers eine grössere Beachtung, als sie bisher gefunden haben. Dabei ist es in hohem Grade erwünscht, dass alle Autoren nach einer bestimmten Art und Weise ihre Angaben machen und dass alle nach einem System arbeiten. Zu dem Ende möchten wir den von Flügge in seinem Werke „die Mikroorganismen" angeführten „Schlüssel" für die Bestimmung der einzelnen Bakterienarten empfehlen. Wenn angängig, sollte der Beschreibung ein gutes Photogramm beigegeben werden. Die photographische Aufnahme sowohl der Einzelorganismen als der Colonien zeigt die Eigenthümlichkeiten besser als die beste Beschreibung.

Es empfiehlt sich, die Beschreibung der Organismen in Tabellenform zu geben, wie sie von Eisenberg in seinem kleinen Werk: „Bakteriologische Diagnostik. Hülfstabellen beim praktischen Arbeiten", oder von Adametz in dem schwer zugänglichen ersten Heft der Mittheilungen der Oesterr. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien, angewendet ist. In den drei vorstehend angeführten Werken sind auch die am häufigsten im Wasser vorkommenden Mikroorganismen nach ihren charakteristischen Merkmalen aufgeführt.

XIV.

Die pathogenen Mikroorganismen.

Von allen Bakterien, welche im Wasser vorkommen können, sind diejenigen die wichtigsten, welche Krankheiten zu erregen vermögen, die sog. pathogenen Bakterien.

Die verschiedenen höher organisirten Wesen haben ihre bestimmten Infectionskrankheiten, die sie auf Ihresgleichen, aber entweder gar nicht auf andere oder doch nur auf relativ wenig andere Thierarten übertragen können. So sind z. B. die Cholera und der Abdominaltyphus dem Menschen eigen; Thiere erkranken auf natürlichem Wege an diesen Krankheiten nicht; so geht die Schweineseuche, welche wahrscheinlich mit der Hühnercholera und der Wildseuche identisch ist, nicht auf das Rindvieh über; so

Name	Färbung	Mikroskopisches Bild, gefärbtes Präparat	Mikroskopisches Bild, hängender Tropfen	Sporen	Cultur			
					in Gelatine		in Agar	in Blutserum
					Stich	Platte		
1) Typhusbacillen.	Am besten mit Carbolfuchsin (S. 602), nehmen die gewöhnlichen Anilinfarben nicht so intensiv an wie die meisten ähnlichen Organismen und färben sich nicht nach der Gram'schen Methode. Die Färbung ist nicht immer ganz gleichmässig, hier und da bleiben in der Mitte helle ungefärbte Stellen.	Kurze, gerade, nicht eckige Bacillen, ungefähr $1/3$ so lang als der Durchmesser eines rothen Blutkörperchens, die Breite beträgt ungefähr $1/4$ bis $1/3$ der Länge, oft sind zwei und mehrere zu Fäden vereint. Siehe Taf. III, Fig. 33.	Selbständige, bei Zimmertemperatur nicht sehr lebhafte, bei Brüttemperatur (37°) lebhafte Bewegung. Die Fäden haben Schlangenbewegungen. Das beste Beobachtungsterrain ist der Rand des Tropfens.	Die Sporenbildung ist noch fraglich.	Auf der Oberfläche grauweissliche, durchscheinende, die Gelatine nicht verflüssigende Ausbreitung. Der Impfstich bildet eine graue Linie, welche sich später oft leicht bräunt.	Die Bacillen bilden, wenn sie nicht zu dicht gesäet sind und in der Gelatine liegen, leicht gelbbräunliche, streifig erscheinende, glattrandige Colonien. Sofern sie an der Oberfläche der Gelatine liegen, verbreiten sie sich rasch auf geringe Entfernung hin und stellen graue durchscheinende, leicht streifige Flächenausbreitungen dar. Sie verflüssigen die Gelatine nie, erreichen ihre volle Grösse zwischen dem 4. und 8. Tage. Anmerkung. Dieses Wachsthum findet sich auch bei einigen anderen Organismen. Siehe Taf. IX, Fig. 78 a, b, c u. 79.	Die grauweisslichen, flachen Colonien bieten nichts Charakteristisches.	Es entsteht ein grauweisslicher, etwas durchscheinender, das Substrat nicht verflüssigender, üppig wachsender Belag. Die Bacillen erscheinen, auf Blutserum gezüchtet, etwas kleiner als gewöhnlich.
2) Cholerabacillen.	Am besten durch wässerige Fuchsinlösung; färben sich nicht nach der Gram'schen Methode.	Kleine schlanke, an den Enden nicht zugespitzte, gekrümmte, kommaförmige oder wie Kümmelsamen aussehende Bacillen. Bilden zu zweien oder mehreren zusammenliegend ∼ oder Schraubenformen (Spirillen); sind $2/3$ so lang wie Tuberkelbacillen. Taf. III, Fig. 34 a.	Sehr charakteristisches Bild: die einzelnen Bacillen leicht beweglich, tanzend, wie ein Mückenschwarm. Zeigen die charakteristische Form sehr schön am Rande des Tropfens, wohin die Bacillen mit Vorliebe streben. Die Spirillen haben ruhigere Bewegungen. Taf. III, Fig. 34 b.	Wahrscheinlich keine Sporenbildung, doch ist die Frage vorläufig noch offen. Derartige dauerhafte Sporen, wie z. B. bei dem Milzbrand, finden sich sicherlich nicht. (Hüppe's Arthrosporen.)	Verflüssigen ziemlich langsam; zu oberst ist die Verflüssigung am bedeutendsten, nimmt dann trichterförmig ab und der untere Theil des Impfstichs bleibt als dünner weisser Faden noch mehrere Tage bestehen. Die verflüssigte Partie verschwindet zum Theil, so dass, quer gesehen, eine Luftblase in dem oberen Theil der Gelatine zu sein scheint. Taf. VIII, Fig. 77 a u. c.	Die Colonien dehnen sich wenig in der Fläche aus, dahingegen sinken sie allmählich in die Gelatine ein und bewirken dadurch eine trichterförmige Vertiefung. Bei 100facher Vergrösserung erscheint die Colonie glashell bis leicht gelb-röthlich, wie aus gestossenem Glase bestehend. Der Rand ist nicht scharf, sondern höckerig, ebenso wie die Oberfläche. Sobald die Colonie etwas eingesunken ist, erscheint als optischer Ausdruck dafür ein Lichthof. Hier und da zeigt sich eine drehende oder wälzende Bewegung in der Colonie. Nur selten werden die Colonien grösser als 3 bis 4 mm im Durchmesser. Taf. IX, Fig. 80 a, b, c, 81, 82, 83.	Auf Agar entsteht ein leicht gelblichgrauer Belag.	Wachsen kräftig auf Blutserum und verflüssigen dasselbe.
3) Milzbrandbacillen.	Färben sich gut mit Anilinfarben, auch nach der Gram'schen Methode.	Grosse, kräftige Bacillen mit scharfen Ecken. Die einzelnen Bacillen sehen daher aus wie abgehackt, sind oft zu zweien, aber auch zu vielen in Fäden vereint. Im Alter oder bei schlechter Ernährung werden die Bacillen geschwollen, unförmlich und färben sich nur noch theilweise. Taf. III, Fig. 32.	Bewegungslos, zu Fäden auswachsend.	Die Sporen sind endogen. Bei ungefärbten Präparaten sieht man sie als helle, leuchtende, ovale Körperchen in den etwas abgeblassten Bacillen. Bei der Färbung nimmt die Spore Farbe nicht an, sie erscheint also auch in gefärbten Präparaten als hellglänzender Körper. Die Sporenbildung tritt erst ein bei einer Temperatur von 18°, und lässt sich rasch erzielen, wenn man Milzbrandculturen auf Agargallerte in den Brütapparat bringt. Die Lebensdauer der Sporen erstreckt sich, trocken aufbewahrt, auf viele Jahre. Bei der Keimung durchbricht das auswachsende Stäbchen die Sporenmembran an dem einen Pole der Spore. Schlecht färbbare Stellen in alten Bacillen dürfen nicht mit Sporen verwechselt werden.	Vom Stichcanal aus wachsen Fäden horizontal in die Gelatine hinein, dann erst zeigt sich Verflüssigung (diese Fädenbildung zeigt sich besonders schön in fünfprocentiger Gelatine).	Verflüssigende Colonie, welche auch die Fadenbildung zeigt. Im Centrum wirre, am Rande etwas regelmässigere, gewellte, oft peitschenschnurähnliche Fäden.	Bildet auf Agar eine fast weisse bis grauweisse Masse, deren Oberfläche nicht eben, sondern mit ganz feinen Bälkchen überzogen zu sein scheint. Vom Stichcanal aus tritt ein Eindringen in das Agar nicht ein.	Grauweiss, verflüssigend.

verschont der Rotz einige Thierarten, während er andere und den Menschen befällt. Die Aetiologie der Infectionskrankheiten des Menschen ist bereits einigermaassen studirt, weil sie naturgemäss das grösste Interesse bietet; dagegen sind die Thierkrankheiten nach dieser Richtung hin noch wenig durchforscht und man darf annehmen, dass der Nachweis der Verbreitung einiger Thierseuchen durch das Wasser in gleicher Weise gelingen wird, wie derselbe für verschiedene menschliche auf Bakterien beruhende Krankheiten bereits erbracht ist.

Von vornherein ist nicht ausgeschlossen, dass unter gewissen Verhältnissen die Erreger der meisten Infectionskrankheiten im Wasser vorkommen und durch dasselbe weiter verbreitet werden. Bislang ist indessen eine nur kleine Anzahl von Mikroorganismen so genau erforscht, dass man hoffen darf, dieselben in den natürlichen Wässern nachzuweisen.

Zu diesen sind vor allen anderen die Erreger der Cholera, des Typhus und vielleicht noch die des Milzbrandes zu rechnen. Gerade Cholera und Typhus sind die beiden Krankheiten, welche nicht selten durch das Wasser weiter verbreitet werden, und eine grosse Zahl von Wasseruntersuchungen wird vorzugsweise mit Rücksicht auf diese Krankheiten unternommen. Demgemäss müssen wir auch den Erregern derselben an dieser Stelle unsere besondere Aufmerksamkeit schenken.

Der besseren Anschauung und der leichteren Uebersicht wegen stellen wir die Eigenschaften der erwähnten Bakterien, sofern dieselben für die Charakterisirung von Wichtigkeit sind, in Tabellenform zusammen. (Siehe die nebenstehende Tabelle.)

Was nun die Uebertragung der erwähnten Krankheitserreger in das Wasser anlangt, so wissen wir von der Cholera, dass sie an die Dejectionen der Cholerakranken, den Koth und das Erbrochene, gebunden ist und dass die Erreger der Krankheit mit den Fäces in das Wasser gebracht werden, sei es, dass Koth direct in das Wasser oder am Rande desselben abgesetzt wird, sei es, dass eine nicht genügend filtrirende Erdschicht zwischen Abort und Wasserbezugsquelle sich befindet, oder dass Kommabacillen beim Waschen der mit Fäcalien besudelten Wäsche von Cholerakranken direct in das Wasser und die undichten Brunnen übertragen werden, u. s. f. Besondere Beachtung verdienen die Tagewässer und zumal das ablaufende Regenwasser, weil dadurch die ausserhalb der Häuser in Hofräume, auf Düngerhaufen etc. ausgeschütteten oder abgesetzten Infectionserreger leicht in die zum Trink- und Hausgebrauch dienenden Wässer gespült werden.

Die Thatsache, dass nach einem Unwetter ein Ansteigen der Choleramorbidität stattfindet, ist schon von früher her bekannt; sie wurde von R. Koch in der zweiten Choleraconferenz nochmals hervorgehoben und neuerdings durch die Untersuchungen der französischen Commission zur Erforschung der Cholera in Frankreich im Jahre 1884 ebenfalls bestätigt.

Auf ähnliche Weise können auch die Typhus- und Milzbrandbacillen mit den Abgängen erkrankter Menschen und Thiere in das Wasser gerathen. Für diese beiden pathogenen Keime sind indessen auch noch andere Möglichkeiten gegeben.

Typhus und Milzbrand sind in unseren Breiten endemisch und scheinen sich an gewissen Oertlichkeiten weiter entwickeln oder doch lange halten zu können. Irgend ein Zufall vermag also, lange Zeit nach geschehener Infection eines Ortes, von dort die Krankheitserreger in das Wasser zu tragen.

Im Allgemeinen ist das Wasser ein schlechter Nährboden für die pathogenen Mikroorganismen. Unter gewöhnlichen Verhältnissen scheinen sie sich darin weder bedeutend zu vermehren noch sehr lange zu halten.

Einige diese Verhältnisse berührende Versuche sollen der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen Erwähnung finden.

Wolffhügel und Riedel[1]) brachten Milzbrandbacillen in Wasser mit einer constanten Temperatur von 35° C. In vier Kölbchen hatten sich 5 bis 420 Bacillen innerhalb 2 bis 4 Tagen auf 12600 bis 34800 vermehrt. Als die genannten Forscher jedoch das mit Milzbrand inficirte Wasser bei Brunnentemperatur, d. h. bei 7 bis 10° C. hielten, konnten sie von 5 bis 92 ausgesäeten Keimen schon nach zwei Tagen keinen mehr durch die Cultur nachweisen.

Allerdings waren nicht alle Bacillen zu Grunde gegangen; denn eine von vier Mäusen, welche je ½ ccm des Wassers subcutan injicirt erhielten, starb am fünften Tage an Milzbrand.

Meade Bolton[2]) brachte 7740 sporenfreie Milzbrandbacillen pro Cubikcentimeter in Leitungswasser und konnte bei + 20° nach 55 Stunden noch 332, nach 6 Tagen indessen keine lebensfähigen Keime mehr nachweisen; die bei 35° C. gehaltenen Proben waren schon nach 55 Stunden steril.

---

1) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1886, Heft 1. Die Vermehrung der Bakterien im Wasser. Experimentelle Ermittelungen.

2) Ueber das Verhalten verschiedener Bakterienarten im Trinkwasser. Zeitschrift für Hygiene. I. Bd. 1. Heft.

Das rasche Absterben des sporenlosen Milzbrandes im Londoner Leitungswasser haben nach Frankland's Angabe[1]) Crookes, Olding und Tidy ebenfalls nachgewiesen.

Schon früher war bekannt (Koch), dass Milzbrandsporen sich sehr lange Zeit im Wasser halten können. Dieser Befund ist neuerdings wieder durch Meade Bolton bestätigt worden; Bolton fand die Sporen noch nach fast einem Jahre lebensfähig. Seine Versuche ergaben folgende Resultate:

Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter aus sporenhaltigem Milzbrand

	Aufenthalt bei + 20°				
	Sofort	nach 5—10 T.	nach 10—20 T.	nach 20—30 T.	nach 90 Tagen
Destillirtes Wasser . . .	unzählig	—	unzählig	1680	—
„ „ . . .	unzählig	—	unzählig	—	unzählig
Schlechtes Brunnenwasser (filtrirt)	unzählig	—	unzählig	unzählig	—
Schlechtes Brunnenwasser (unfiltrirt)	unzählig	—	unzählig	unzählig	unzählig

Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter

	Aufenthalt bei + 35°				
	Sofort	nach 5—10 T.	nach 10—20 T.	nach 20—30 T.	nach 90 Tagen
Destillirtes Wasser . . .	unzählig	—	unzählig	—	—
„ „ . . .	unzählig	—	—	unzählig	0
Schlechtes Brunnenwasser (filtrirt)	unzählig	unzählig	unzählig	unzählig	—
Schlechtes Brunnenwasser (unfiltrirt)	unzählig	—	unzählig	unzählig	0

Kraus[2]) stellte Untersuchungen an über das Verhalten von pathogenen Keimen in nicht sterilisirtem Wasser von 10,5°, welche Temperatur der der Brunnen entspricht. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) The vitality of pathogenic. Microorganism in water, the Lancet, July 31. 1886.

[2]) Kraus, Ueber das Verhalten pathogener Bakterien im Trinkwasser. Archiv für Hygiene. Bd. VI, Heft 4. S. 234.

1. Typhusbacillen.

Wasserproben	Tage nach der Probeentnahme							
	1.	2.	3.	5.	7.	9.	20.	150.
	Typhusbacillen in 1 ccm Wasser.							
I. Wasser . .	57 960	50 400	15 680	9 000	0	0	0	0
II. Wasser . .	57 000	50 840	32 643	8 900	0	0	0	0
III. Wasser . .	56 000	35 910	10 010	7 060	0	0	0	0
	Wasserbakterien pro 1 ccm Wasser.							
I. Wasser . .	0	0	0	80	288 000	400 000	970 000	1 080
II. Wasser . .	0	0	490	Platten verflüssigt	300 000	427 000	unzählbar	1 980
III. Wasser . .	0	0	280	500	256 000	Platten verflüssigt	456 000	1 050

2. Koch'sche Vibrionen.

Wasserproben	Tage nach der Probeentnahme				
	1.	2.	4.	8.	135.
	Koch'sche Vibrionen in 1 ccm Wasser.				
I. Wasser	10 100	0	0	0	0
II. Wasser	8 700	0	0	0	0
III. Wasser	9 420	0	0	0	0
	Wasserbakterien pro 1 ccm Wasser				
I. Wasser	30	400	70 000	1 400 000	2 040
II. Wasser	80	900	85 000	unzählbar	8 100
III. Wasser	250	2 000	100 000	„	4 100

3. Milzbrandbacillen.

Wasserproben	Tage nach der Probeentnahme 1.	2.	4.	8.	130.
	Milzbrandbacillen in 1 ccm Wasser.				
I. Wasser	1 150	900	0	0	0
II. Wasser	1 050	1 000	0	0	0
III. Wasser	1 180	850	0	0	0
	Wasserbakterien pro 1 ccm Wasser.				
I. Wasser	50	800	10 400	1 500 000	2 100
II. Wasser	200	1 000	9 700	unzählbar	7 250
III. Wasser	800	2 500	150 000	"	4 240

Chemische Untersuchung der drei Wasserproben.

Bezeichnung	Abdampfrückstand	Chlor	Salpetersäure	salpetrige Säure	Ammoniak	Sauerstoff zur Oxydation der organischen Substanzen
	Milligramme in 100 ccm					
I. Wasser Mangfallleitung	27,6	0,41	0,24	0	0	0,0365
II. Wasser Brunnen Findlingstr. Nr. 36.	59,6	2,56	6,96	0	0	0,304
III. Wasser Brunnen hygienisches Institut München . .	56,0	2,56	0,26	0	Spur	0,620

Der sporenlose Milzbrand hielt sich in diesem Falle also mehr als zwei und weniger als vier Tage in nicht sterilisirtem Wasser.

Hochstetter[1]) erhielt ungefähr dieselben Resultate; ihm blieben bei einer Temperatur von 11 bis 13° die sporenlosen Bacillen drei Tage lang nachweisbar, während Milzbrandsporen nach 154 tägigem Aufenthalt im Wasser noch vollständig lebens- und infectionsfähig waren. Hüppe[2]) konnte in drei Versuchen bei 16° C. am fünften Tage keine Milzbrandbacillen mehr nachweisen. Unsere Versuche lieferten ähnliche Ergebnisse. Von sechs Kölbchen, welche zwischen 2000 und 8000 Milzbrandbacillen pro Cubikcentimeter nicht sterilisirten Leitungswassers enthielten und bei 12° gestanden hatten, waren aus dreien am vierten Tage noch zwischen 20 und 450 Milzbrandcolonien zum Wachsen gekommen, während am sechsten Tage alle abgestorben waren.

Bezüglich des Milzbrandes sind die Resultate somit eindeutig. Die Versuche ergeben, dass sporenloser Milzbrand sich nur wenige Tage im Wasser zu halten vermag, dass indessen Milzbrandsporen durch Monate hindurch im Wasser ihre Lebensfähigkeit bewahren.

Ueber die Ausdauer der Typhusbacillen im Wasser liegt eine Reihe sorgfältiger Versuche vor.

Einige Forscher hielten die Culturen, welche durch Mischen von Typhusbacillen mit sterilisirtem oder nicht sterilisirtem, mehr oder minder gehaltreichem Wasser hergestellt waren, bei einer Temperatur von etwa 10° C., als den Wärmegraden des gewöhnlichen Trinkwassers; Andere hielten sie bei Zimmertemperatur, also bei 15 bis 20°, was ungefähr der Temperatur stehender, offener Gewässer in der Sommerzeit entsprechen dürfte; wieder Andere brachten die Culturen in den Brütapparat, somit auf etwa 37° C.

Je nach den verschiedenen Versuchsanordnungen sind verschiedene Resultate erhalten worden.

Krauss versetzte die Typhusbacillen unter die ungünstigsten Bedingungen, indem er sie in das sehr reine, nicht sterilisirte Mangfallwasser übertrug und darin bei 10,5° C. hielt; nach sieben Tagen waren die Typhuskeime verschwunden. Auch die Uebertragung und Züchtung in den gehaltreichen Brunnenwässern war ohne Einfluss auf das Absterben. Hüppe wiederholte diese Versuche und gelangte zu ähnlichen Resultaten. Von zehn Versuchskölbchen mit Typhusbacillen in schlechtem Brunnenwasser enthielten zwei am fünften Tage keine Typhuskeime mehr, bei den übrigen fand ein langsames Absterben unter steter Zunahme der Wasserbakterien statt,

1) Hochstetter, Ueber Mikroorganismen im künstlichen Selterswasser etc. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt. Band II.

2) Die hygienische Beurtheilung des Trinkwassers vom biologischen Standpunkte. Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1887.

gleichwohl waren am zehnten Tage in fünf Kölbchen noch vereinzelte Typhuskeime vorhanden, am fünfzehnten Tage indessen keine mehr.

Wolffhügel und Riedel mischten unfiltrirtem, sterilisirtem Pankewasser etwa 2000 Typhusbacillen pro Cubikcentimeter bei und liessen dann dasselbe bei 8° C. stehen; nach fünf Tagen waren die Bacillen um die Hälfte vermindert.

Hochstetter züchtete Typhuskeime bei 12 bis 15° in Selters-, destillirtem- und Leitungswasser; dieselben waren in der Regel gegen den fünften Tag abgestorben, ohne dass ein Einfluss der Wasserart zu constatiren war.

Wolffhügel und Riedel benutzten zu zwei bei 16° ausgeführten Versuchen sterilisirtes, unfiltrirtes Pankewasser, dem sie in dem einen Falle die zehnfache Menge destillirten Wassers zugemischt hatten. In dem ersten Versuche stieg die Zahl der Typhuskeime in drei Tagen von 800 auf unzählige, im letzten von 112 in zwei Tagen auf 122 000, um nach weiteren acht Tagen auf 280 zu fallen. Heraeus hatte in einem Falle, als unfiltrirtes Spreewasser zur Verwendung kam, ebenfalls eine starke Vermehrung zu verzeichnen, bei 12° C. hatten 12 000 Keime innerhalb 48 Stunden bis auf 87 000 zugenommen; bei den übrigen Versuchen sank die Menge der Bakterien stetig. Bei diesen Temperaturen scheint die Eigenart des Wassers von einem gewissen Werth zu sein; denn nur in den unfiltrirten Wässern stieg die Zahl an.

Diejenigen Versuche, welche bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, sind recht zahlreich. Die ersten Experimente wurden von Wolffhügel und Riedel angestellt und zwar mit destillirtem, Brunnen- und Berliner Leitungswasser, wobei der Nachweis der Typhusbacillen zuweilen noch nach 32 Tagen gelang. Dabei zeigte sich die eigenthümliche Thatsache, dass in einigen Fällen die Erreger des Typhus — in gleicher Weise wie die Kommabacillen — zuerst abnahmen, um dann, oft sogar erheblich, zuzunehmen, worauf zuletzt wieder Abnahme folgte. Meade Bolton's Angaben sind in nebenstehender Tabelle enthalten. Ob die Differenzirung zwischen sporenlosem und sporenhaltigem Material streng aufrecht zu halten ist, muss um so mehr dahin gestellt bleiben, als in diesen Versuchen den etwaigen Typhussporen eine erheblich erhöhte Dauerhaftigkeit nicht zukommt.

Die Zunahme der Typhusbacillen bei Zimmertemperatur, das heisst, 15 bis 22° C. ist nicht constant, aber sicher beobachtet. Ausser von Wolffhügel und Riedel ist eine Vermehrung von Maschek und Hüppe angegeben; Arnold, welcher unter Hüppe's eigener Leitung die Versuche dieses Autors wiederholte,

Bacillus typhi abdominalis.

a) Mit sporenfreien Bacillen	Zahl der Colonien pro 1 Cubikcentimeter										
	Aufenthalt bei + 20°						Aufenthalt bei + 35°				
	Sofort	nach 2—3 T.	nach 6—7 T.	nach 10—14 T.	nach 20—24 T.	nach 30—40 T.	Sofort	nach 2—3 T.	nach 6—7 T.	nach 10—14 T.	nach 20—24 T.
Destillirtes Wasser . . .	unzählig	unzählig	—	34300	—	0	unzählig	11800	—	0	—
" " . . .	156000	0	—	—	—	—	156000	0	—	—	—
" " . . .	unzählig	unzählig	—	68640	—	—	unzählig	23600	—	0	—
" " . . .	unzählig	200000	—	70000	—	—	unzählig	200	0	0	—
Leitungswasser	134000	36000	2700	—	—	—	134000	0	0	—	—
Schlecht. Brunnenwasser	unzählig	200000	—	148000	—	—	unzählig	80000	0	0	—
b) Mit sporenhaltigen Bacillen.											
Destillirtes Wasser . . .	unzählig	—	—	—	—	0 (31 Tage)	unzählig	—	—	—	0 (24 Tage)
Schlechtes Brunnenwasser, filtrirt	unzählig	unzählig	—	—	unzählig	—	unzählig	124000	—	10350	—
Schlechtes Brunnenwasser, unfiltrirt . .	unzählig	unzählig	—	—	unzählig	—	unzählig	92800	—	3750	—
Schlechtes Brunnenwasser, unfiltrirt . . .	unzählig	—	—	—	—	30000	unzählig	—	—	—	0

konnte nur Abnahme, keine Zunahme constatiren. Die nämliche Beobachtung haben wir gemacht. Unter 12 Kölbchen, welche pro Cubikcentimeter gegen 12 000 Typhuskeime enthielten, war bei einem am dritten Tage ein geringer, noch innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegender Anstieg zu bemerken; in einem der Kölbchen, welche alle mit abgekochtem, von organischen Substanzen nahezu freiem Quellwasser gefüllt waren, wurden nach vier Wochen unter verunreinigenden Kokken noch etwa 30 Typhuskeime pro $1/2$ ccm gezählt, während in einem anderen Kölbchen schon am vierten Tage die Bacillen abgestorben waren. Seitz[1]) konnte gleichfalls eine längere Dauer der Bacillen des Typhus constatiren, jedoch giebt er über eine Vermehrung derselben nichts an.

Sehr günstige Resultate erzielte Maschek, welcher den verschiedenen, der Untersuchung unterworfenen Wässern die sporenhaltigen Bacillen in 0,5 ccm Kochsalzlösung hinzusetzte. Die Temperatur schwankte im Thermostaten zwischen 18 bis 22°. Am 10. Tage waren die Typhusbacillen in einem Kölbchen, am 40. in drei weiteren, am 60. im fünften und am 80. im sechsten abgestorben. Auch Chantemesse und Widal konnten die Bacillen drei Monate lang bei Zimmertemperatur im Wasser lebendig erhalten.

Hüppe setzte die Typhuserreger schlechteren Bedingungen aus, indem er sie in nicht sterilisirtes Brunnenwasser brachte. Bei einer Temperatur von 16 bis 20° C. zeigten sich in vier von zehn Versuchen nach 5 Tagen die Typhusbacillen abgestorben, in fünf weiteren lebten sie bis über den 10. und in einem Falle bis über den 30. Tag hinaus.

Wir lassen die Zahlen der zuletzt angegebenen Versuchsreihe schon deshalb folgen, weil sie darthun, wie leicht die Typhusbacillen bei der grossen Zahl von Bakterien übersehen werden können, welche sich in nicht sterilisirten Wässern finden, sofern dieselben mehrere Tage gestanden haben.

	sofort	1. Tag	5. Tag	10. Tag	20. Tag	30. Tag
Typhusbakterien . .	1 600	760	95	96	70	70
Wasserbakterien . .	720	12 000	160 000	250 000	700 000	500 000

Bei Bluttemperatur, 37°, sind die Typhusbacillen nur selten gehalten. Wolffhügel und Riedel erzielten im Pankewasser,

[1]) Bakteriologische Studien zur Typhusätiologie. München 1887. S. 33.

gleichgültig, ob es mit 90 Proc. destillirten Wassers verdünnt war oder nicht, eine Vermehrung[1]). Heraeus erhielt bei unfiltrirtem Spreewasser das gleiche Resultat. Bei Bolton's Versuchen (siehe die Tabelle) waren die Bacillen bei Brüttemperatur früher abgestorben als bei Zimmerwärme.

Ueberblicken wir die Resultate, welche die zahlreichen Versuche ergeben haben, so erhellt, dass selbst unter den ungünstigsten bei den verschiedenen Untersuchungen innegehaltenen Bedingungen die Typhuskeime sich ungefähr eine Woche lang im Wasser zu halten vermochten. Unter günstigeren Verhältnissen trat zuweilen eine geringe Vermehrung ein; aber auch dann, wenn diese nicht statthatte, blieb eine Anzahl der eingebrachten Typhusbacillen des Oefteren Wochen lang, zuweilen sogar Monate hindurch entwickelungsfähig. Ein Einfluss der Qualität der Wässer auf die Lebensdauer der Typhusbacillen war bei den angeführten Versuchen nicht mit Sicherheit zu constatiren.

Ueber die Dauer der Cholerabacillen im Wasser liegen verschiedene Beobachtungen vor.

Der Bericht über die Thätigkeit der zur Erforschung der Cholera entsandten Commission enthält folgenden darauf bezüglichen Passus: „Ungleichmässig waren die Ergebnisse einiger Versuche, die Bacillen im sterilisirten Tank- oder Leitungswasser zu cultiviren. Während einige Male unter diesen Umständen eine unzweifelhafte Vermehrung der Bacillen stattfand, schienen sie in einigen Fällen bald abzusterben.“ Die Fähigkeit der Cholerabacillen, sich unter günstigen Verhältnissen im Wasser zu halten, wird durch die Angabe S. 182 desselben Berichtes geliefert. Am 8. Februar 1884 wurden in dem Wassertank zu Saheb-Bagan in Cal-

---

[1]) Die chemische Zusammensetzung des Pankewassers ist aus den hierunter angeführten Ergebnissen einer am 10. December 1884 angestellten Analyse (Wolffhügel und Riedel, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, S. 458) zu ersehen:

Panke	Rückstand	Glühverlust	Chlor	Kalk	Chamäleonverbrauch	Salpetersäure	Ammoniak
Milligramme in 100 ccm	87,5	26,75	7,89	25,28	1,46	geringe Menge	0,25

cutta Kommabacillen gefunden und blieben bis zum 23. Februar nachweisbar. Somit waren dieselben mindestens 14 Tage, wahrscheinlich aber viel länger, im Wasser lebensfähig geblieben, denn die erste Choleraerkrankung in Saheb-Bagan fiel auf den 2. Januar, die zweite auf den 10. Januar; von dieser Zeit an war also die Möglichkeit der Besiedelung des Wassers mit Kommabacillen der Cholera gegeben.

Nach Nicati und Rietsch[1]) hielten sich die Cholerabacillen im:

sterilisirten destillirten Wasser	20	Tage
Marseiller Canalwasser	38	„
Seewasser	64	„
Hafenwasser	81	„
Bilgewasser[2])	32	„

Koch[3]) erwähnt, dass die Kommabacillen, in Brunnenwasser übertragen, sich bis zu 30 Tagen nachweisen liessen. Im Berliner Canalwasser hielten sie sich nur 6 bis 7 Tage, mit Koth gemischt nur 27 Stunden und in Abtrittsjauche waren sie schon nach 12 Stunden nicht mehr zu entdecken.

Babes[4]) fand die Cholerabacillen noch nach 7 Tagen im Seine- bezw. Berliner Leitungs-Wasser lebend; sie waren jedoch schon nach 24 Stunden abgestorben, wenn er sie in Wein, Bier, oder destillirtes Wasser brachte.

Wolffhügel und Riedel zeigten, dass bei einer Temperatur von 16 bis 20° C. die Cholerakeime sich nicht unwesentlich im sterilisirten Wasser vermehren. Sie konnten durch das Plattenverfahren noch nach sieben Monaten Cholerakeime darin nachweisen. Die bereits bezüglich der Typhusbacillen angeführte Erscheinung, dass die Zahl der eingesäeten Keime in den ersten Tagen auffällig abnimmt, um dann erst zuzunehmen, trat bei den Cholerabacillen gleichfalls in mehreren Proben auf.

Frankland bestätigte diese Beobachtung durch einschlägige Versuche und spricht die Ansicht aus, dass alle Mikroorganismen, welche nicht natürliche Wasserbewohner seien, sich analog verhalten. Die Resultate, welche derselbe Autor[5]) bei Uebertragung von

---

1) Nicati und Rietsch, Revue d'hygiène 1885, Nr. 5. Expériences sur la vitalité du bacille virgule cholérigène.

2) Bilgewasser ist das Schmutzwasser in den untersten Schiffsräumen.

3) Conferenz zur Erörterung der Cholerafrage. Berliner klinische Wochenschrift 1885, Nr. 37 a und b.

4) Babes, Untersuchungen über R. Koch's Kommabacillus. Virchow's Archiv, 99. Bd., 1885.

5) P. Frankland: On the multiplication of microorganisms. Proceedings of the Royal Society 1880. Vol. 40, p. 541.

Cholerabacillen in verschiedene Wässer erhielt, sind nachstehend angegeben:

Nummer	Art des Wassers	Colonienzahl am Tage der Entnahme	Aus 1 ccm wuchsen Colonien am: 2. Tag	5. Tag	6. Tag
1	Tiefbrunnenwasser	5 750	0 (Br.)[1]	0 (Br.)	0 (Br.)
2		5 750	0	0	0
3	Canalwasser	4 750	unzählig (Br.)	unzählig (Br.)	unzählig (Br.)
4		4 750	60 000	unzählig (Br.)	unzählig
5	Tiefbrunnenwasser	456	18 (Br.)	1 225 (Br.)	
6		456	57	3 834	
7	Canalwasser	300	unzählig (Br.)	unzählig (Br.)	
8		300	19 000	unzählig	
9	filtrirtes Themsewasser	—	188 (Br.)	0 (Br.)	0 (Br.)
10		—	63	313	480

Nummer	Art des Wassers	Aus 1 ccm wuchsen Colonien am: 9. Tag	11. Tag	17. Tag	29. Tag
1	Tiefbrunnenwasser		0 (Br.)		
2			0		
3	Canalwasser		96 000 (Br.)	0 (Br.)	0 (Br.)
4			unzählig	0	0
5	Tiefbrunnenwasser	147 (Br.)		128 000 (Br.)	56 000 (Br.)
6		1 232		unzählig	unzählig
7	Canalwasser	unzählig (Br.)			
8		unzählig			
9	filtrirtes Themsewasser	0 (Br.)			
10		173			

Als die Cholerabacillen von Wolffhügel und Riedel in nicht steriles Wasser gebracht wurden, unterlagen sie selbst bei Zimmertemperatur in wenigen Tagen, und nur in vereinzelten Fällen wurden Bacillen am 10. und 20. Tage noch lebend gefunden. Aehnliche Ergebnisse sind in Wiesbaden erhalten worden. In sterilisirtem Brunnenwasser zeigte sich bei Zimmerwärme in 3 von 12 Versuchen eine Zunahme gegen den dritten Tag; in fünf unter acht dieser Proben waren am 30. Tage noch Cholerabacillen nachzuweisen. Als nicht sterilisirtes Wasser

[1]) (Br.) bedeutet, dass die Cultur im Brütofen bei ungefähr 37⁰ C. gehalten wurde; die ohne Zeichen aufgeführten Culturen standen bei Zimmertemperatur.

zur Verwendung kam, waren am nächsten Tage in 8 von 10 Kölbchen die Cholerabacillen abgestorben, in je einem waren sie nach 5 und 10 Tagen noch nachweisbar. Maschek arbeitete mit sterilisirtem destillirtem Wasser und mit sterilisirtem Brunnenwasser; im ersteren, welchem er $1/_2$ ccm Kochsalzlösung zugesetzt hatte, liessen sich 40 Tage hindurch Cholerabacillen nachweisen; im letzteren zeigten sie sich in einem Kölbchen bis zum 20., im zweiten bis zum 25., in zwei weiteren bis zum 40., im letzten bis zum 60. Tage.

Hochstetter benutzte zu seinen Versuchen, welche in den Jahren 1885 und 1886 angestellt wurden, Culturen aus Marseille, Toulon, Paris und Finthen; er züchtete die Kommabacillen in Bouillon und übertrug $1/_{10}$ ccm derselben in 50 ccm des zu untersuchenden Wassers. Trotz dieses allerdings geringen Zusatzes an Fleischbrühe starben die Mikroorganismen der Cholera in destillirtem Wasser in 5 von 7 Versuchen innerhalb 24 Stunden ab, in einem Falle waren sie noch nach Ablauf eines Tages, in einem anderen noch nach sieben Tagen nachweisbar. Dagegen schienen sich die Cholerakeime im Berliner Leitungswasser nahezu unbeschränkt lange zu halten und nur dann abzusterben, wenn das Wasser durch andere Mikroorganismen verunreinigt wurde. In manchen Versuchen übte indessen dieser Umstand keinen nachtheiligen Einfluss aus; es blieben z. B. die Cholerabacillen ein Mal 267, ein anderes Mal 382 Tage nach der constatirten starken Verunreinigung am Leben. Die längste, constatirte Lebensdauer betrug 392 Tage.

Alle die erwähnten Experimente beziehen sich auf Wasser, welches bei Zimmertemperatur gestanden hat. Die Resultate wurden ungünstiger, als man die Cholerabacillen in Wasser von Brunnentemperatur brachte. Wie die Tabelle auf Seite 586 ersehen lässt, waren bei den Versuchen von Krauss die Bacillen schon nach 24 Stunden abgestorben. Drei von uns mit Quellwasser angestellte Versuche lieferten bei 11,5° dasselbe Resultat. Hüppe hatte in einigen Fällen bessere Erfolge. In sechs mit Wiesbadener Leitungswasser angestellten Versuchen waren allerdings am dritten Tage alle Cholerakeime abgestorben; in fünf anderen Kölbchen indessen konnten die Cholerabacillen zu derselben Zeit noch aufgefunden werden, wenn auch bereits eine bedeutende Verminderung der Keimzahl stattgefunden hatte; in dem sechsten Fläschchen aber waren bis zum zehnten Tage entwickelungsfähige Keime nachzuweisen.

Bei Brunnenwasser von 10° waren nur in einem von acht Versuchen am zwanzigsten Tage einige Cholerabacillen entwickelungs-

fähig geblieben, bei den 7 übrigen Versuchen waren nach den ersten 2 bis 3 Tagen die Bacillen aus dem Wasser verschwunden. In 10 anderen Proben, in welchen einige vier Tage alte Bouillonculturen mit schlechtem, nicht sterilisirtem Brunnenwasser gemischt wurden, war bereits am folgenden Tage die Cholera nicht mehr nachweisbar.

Die Cholerakeime verhalten sich mithin im Wasser sehr verschieden. Sie gehen darin häufig in kürzester Zeit zu Grunde, halten sich darin zuweilen aber bei 10° Wochen lang und bei 20° Monate hindurch, und zwar in einigen Fällen selbst dann, wenn andere Organismen zugleich in grösserer Zahl zugegen sind.

Im Allgemeinen erwies das destillirte Wasser sich als am wenigsten zuträglich; meistens starben darin die Keime sofort, einmal indessen blieben sie drei Wochen (Nicati und Rietsch), ein anderes Mal sogar sieben Wochen (Maschek) am Leben. In dem letzteren Falle war dem Wasser etwas Kochsalzlösung hinzugesetzt.

In notorisch schlechtem Wasser, See-, Hafen-, Canalwasser, war die Lebensfähigkeit eine erhöhte. Diese Erscheinung passt zu den Angaben von Bolton, welcher erst bei einem Gehalt von etwa 40 Theilen organischer Substanz auf 100 000 Theile Wasser Vermehrung constatiren konnte. Die bei einzelnen der mitgetheilten Versuche constatirte lange Lebensfähigkeit der Cholerabacillen auf Sporenbildung zurückzuführen, liegt ein Grund zur Zeit nicht vor. Uns erscheint der Nachweis der Sporen noch nicht sicher erbracht und gerade bei den mit möglicherweise sporenhaltigem Material angestellten Versuchen war ein schnelles Absterben zu constatiren.

Die Temperatur übt unzweifelhaft Einfluss aus, jedoch scheint derselbe nicht vorzuherrschen. Das eine Mal starben die Cholerabacillen innerhalb 24 Stunden, wenn sie in Wasser von 10°, das andere Mal, wenn sie in Wasser von 20° gebracht wurden, während andere Versuche bei beiden Temperaturen nach Ablauf der nämlichen Zeit durchaus lebensfähige Keime lieferten.

Es müssen demnach noch andere Momente in Frage kommen, um die auffallenden Unterschiede im Wachsthum und in der Dauerhaftigkeit der Cholerakeime zu veranlassen. Wahrscheinlich spielt die den einzelnen Keimen innewohnende Lebensenergie in dieser Beziehung eine hervorragende Rolle. Aus einer grossen Reihe von Beobachtungen darf man folgern, dass ein Mikroorganismus, welcher längere Zeit ausserhalb des Thierkörpers gezüchtet ist, seine Infectionskraft und seine Wachsthumsfähigkeit in mehr oder minder hohem Grade, ja vollständig verlieren kann. Für

die Cholera führt Frankland ein Beispiel von geringer Ausdauer an: Eine auf Gelatine gewachsene ältere Cultur ging zu Grunde, als sie in Wasser übertragen wurde, sie wuchs aber nach dem Einimpfen in Bouillon zu kräftigen Bacillen aus, welche sich nun im Wasser zu halten vermochten. Wir wollen hinzufügen, dass bei den wenigen von uns angestellten Versuchen die in Wasser übertragenen und bereits nach 24 Stunden abgestorbenen Bacillen einer alten, kümmerlich gewachsenen Gelatinecultur entnommen waren.

Dass reines Wasser für viele Cholerabacillen nicht zuträglich ist, zeigt die oft sehr starke Abnahme derselben in den ersten Tagen. Man bekommt den Eindruck, als ob ein Desinfectionsmittel auf die Cholerakeime eingewirkt hätte. Nur die kräftigsten Bacillen überstehen den Eingriff und wachsen in den nächsten Tagen zu neuen zahlreicheren Individuen aus.

Man hat der Concurrenz ein grosses Gewicht beigelegt und behauptet, „Fäulnisskeime“, Saprophyten überwucheren die Choleraerreger. Gewiss wird das in manchen, vielleicht in vielen Fällen vorkommen, in anderen jedoch nicht. Ausser vielen sonstigen Umständen, welche in Rücksicht zu ziehen sind, ist auch die Art der Saprophyten von Belang. Während z. B. die Kommabacillen von den nach Hauser sogenannten Proteusarten in kürzester Zeit überwuchert und unterdrückt werden, vermögen sie neben einigen Kokken, Schimmel- und Hefearten sehr wohl weiter zu existiren. Auch die frühere Annahme, dass Fäulniss als solche die Cholerakeime rasch zum Absterben bringt, dürfte nicht immer zutreffen. Jedenfalls konnten Schottelius und Gruber in bereits mehrere Tage altem, flüssigem, „faulendem“ Koth eine Vermehrung der Choleravibrionen nachweisen.

Man darf ferner annehmen, dass ein leicht aber deutlich alkalisch reagirendes Wasser einen geeigneteren Nährboden darstellt als dasjenige Wasser, welches diese Reaction nicht zeigt.

In Rücksicht zu ziehen ist ferner, dass die Choleramikroben wohl niemals ohne alle Beimischung in das Wasser gelangen. Sie kommen dorthin mit Schmutzwasser, oft sogar mit Fäkalien; sie befinden sich also entweder in einer mehr oder minder guten Nährlösung oder doch in der Nähe von Nahrungscentren. Die erstere kann in stagnirendem Wasser recht lange concentrirt bleiben, während sie in fliessendem Wasser allerdings bald verdünnt werden dürfte. Die Nahrungscentren bleiben jedoch auch dort bestehen, und diesen ist gerade für die Cholera eine hohe Bedeutung zuzusprechen. Die Kommabacillen haben das Bestreben, sich an feste Punkte anzuschliessen; die im Wasser vorhandenen oder an

der Oberfläche schwimmenden Partikel, die abgestorbenen Pflanzentheile des Ufers, die modrigen Holzschichten des Pumpenrohres bilden solche Punkte für die Kommabacillen; dort vermögen sie sich vielleicht zu vermehren oder doch einige Zeit zu halten, während sie im freien Wasser einem rascheren Absterben entgegen gehen.

Da man nach den vorstehenden Erläuterungen durchaus nicht immer auf ein schnelles Absterben der Cholerabacillen rechnen darf und da ausserdem stets die für die pathogenen Bakterien günstigsten Bedingungen vorauszusetzen sind, so erhellt, dass die Cholerakeime bei Wasseruntersuchungen gegebenen Falles ernste Beachtung verdienen.

XV.

Der mikroskopische und bakteriologische Nachweis der Mikroorganismen im Wasser.

Zum Nachweis der Bakterien im Wasser und zur Bestimmung ihrer Zahl dienen die mikroskopische Untersuchung und die Cultur in Nährgelatine, welche auf Glasplatten oder in Reagensröhrchen ausgebreitet wird. Um die Art der Mikroorganismen sicher zu erkennen, bedarf man unter Umständen noch einiger anderer Verfahren, nämlich: der Stichcultur, der Cultur in Bouillon, auf Kartoffeln, auf Agargallerte, auf Blutserum und zuletzt des Thierexperimentes.

A. Verzeichniss der zur mikroskopischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung erforderlichen Gegenstände [1]).

a) Für die Entnahme und den Transport.

Sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen oder grössere Reagensgläschen mit Watteverschluss und Gummikappen.

Ein Thermometer.

Eventuell zwei sterilisirte 100 ccm-Pipetten mit langem Gummischlauch und Quetschhahn verbunden (Wolffhügel).

---

[1]) Die gesperrt gedruckten Gegenstände sind unbedingt erforderlich.

Reagensröhrchen bezw. Ballons mit Spitze oder Hals, von leicht schmelzbarem Glas; zum Zuschmelzen für weiteren Transport.

Ein Gefäss mit Eis, für die Kölbchen, Röhrchen oder Ballons, wenn die Untersuchung nicht sehr bald der Entnahme folgt.

b) Für die mikroskopische Untersuchung.

Ein Mikroskop mit mindestens einem schwachen und einem starken Ocular, einem schwachen Trockensystem und einem System für homogene (Oel-) Immersion, einem Abbe'schen Beleuchtungsapparat, mehreren Blenden und dem für die Immersion erforderlichen Oel.

(Das Verhältniss der Oculare und Objective sei derartig, dass Trockensystem und starkes Ocular eine 80- bis 120fache, Immersionssystem und schwaches Ocular eine ungefähr 500fache Vergrösserung bewirken.)

Gewöhnliche und hohle Objectträger.

Deckgläschen.

Zwei Platinnadeln, d. h. 6 cm lange, dünne, in Glasstäbe eingelassene Platindrähte.

Zwei Platinösen, d. h. an der Spitze zu kleinen Oesen umgebogene, in Glasstäbe eingelassene Platindrähte.

Spitzgläser von 50 bis 100 ccm Inhalt.

Färbeflüssigkeiten in Flaschen mit kleinen Pipetten.

Vaselin bezw. Fett.

Canadabalsam.

Eine Spritzflasche.

Eine Pincette.

Eine Spirituslampe bezw. Bunsenbrenner.

Filtrirpapier.

c) Für die Plattencultur.

Rechtwinkelig geschnittene, sterilisirte Glasplatten nicht mehr als doppelt so breit, als die Entfernung von der Säule des Mikroskops bis zur Mitte des Objecttisches beträgt, und 15 bis 20 cm lang.

Sterilisirte 1 ccm-Pipetten mit $^1/_{10}$ ccm-Theilung.

Sterilisirte Glasstäbe.

Röhrchen mit keimfreier, flüssiger, nicht über 37° C. warmer Nährgelatine.

Eine Schale mit Eiswasser, welche, mit Glasscheibe überdeckt, auf einem Nivellirständer steht.

Eine Libelle.

Glasglocken bezw. Teller zur Herrichtung von feuchten Kammern.

Glasbänkchen.

Eine Zählplatte nach Wolffhügel, d. h. eine in Quadratcentimeter getheilte Glasplatte über mattschwarzer Unterlage.

Eine Lupe.

d) Für das Studium der Art der Mikroorganismen.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Nährgelatine.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Bouillon.

Reagensröhrchen mit sterilisirter Agargallerte.

Reagensröhrchen mit sterilisirtem Blutserum.

Sterilisirte gekochte Kartoffeln.

Sterilisirte Messer.

Sterilisirte Pincetten.

Eine sterilisirte Spritze (Morphiumspritze aus Glas mit aufgeschraubten Metallenden).

Sublimatlösung 1 pro Mille.

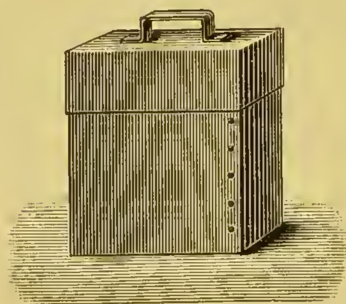
Ein Brütapparat, d. h. ein Wärmkasten mit Heizvorrichtung, welche gestattet, die Temperatur der Luft im Inneren des Apparates constant auf 36 bis 38° zu erhalten.

B. Die Vorbereitungen für die Untersuchungen.

a) Das Sterilisiren der Apparate, Glasgegenstände, Messer etc.

Die Glasgegenstände werden durch Auskochen gereinigt und trocken geputzt oder auf Holzgestellen aufgestellt, bis sämmtliches Wasser abgelaufen ist. Die Reagirröhrchen und die Erlenmeyer'schen Kölbchen, sowie die grossen zur Probeentnahme bestimmten Pipetten schliesst man durch Bäusche ungeleimter, gewöhnlicher Watte, welche nicht zu fest eingesetzt werden dürfen. Die Glasplatten einerseits, sowie die Glasstäbe und die kleinen Pipetten andererseits stellt man zweckmässig in passende Blechkästen (Fig. 27), um sie gegen nachträgliche Verunreinigung durch auffallende Keime zu schützen. Die gefüllten Kästen, sowie die vorerwähnten Kölbchen etc. und im Bedarfsfalle

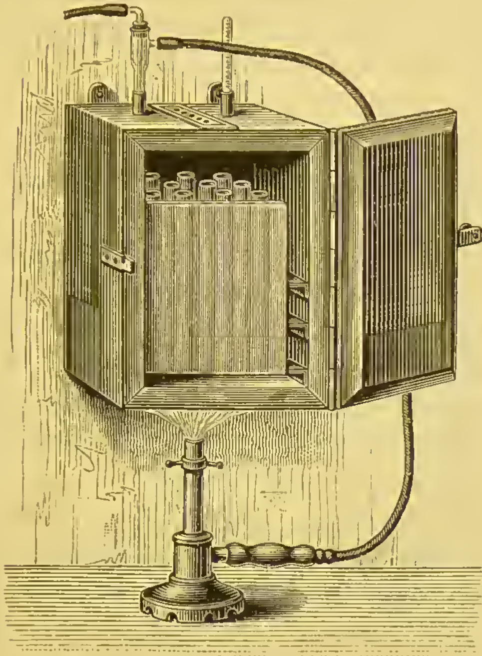
Fig. 27.



Blechkasten.

die Injectionsspritze werden in einen Trockenschrank (Fig. 28) mit doppelten Wänden gebracht und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf 150 bis 180° C. erhitzt. In dieser Zeit sind die den Gefässen anhaftenden Keime abgetödtet, bezw. versengt. Man erkennt die genügende Hitzwirkung daran, dass die Watte eine leicht bräunliche Farbe angenommen hat. Sollte sie in einzelnen Gefässen intensiver braun geworden sein, so müssen letztere verworfen werden, da die gebildeten empyreumatischen Producte entwickelungshemmend auf die Bakterien einwirken können. Die Spitzgläser brauchen nicht sterilisirt zu werden; es genügt, sie in reinem Wasser auszuwaschen und mit einem reinen Tuch auszutrocknen.

Fig. 28 [1]).



Trockenschrank.

Die Deckgläschen (für die Beobachtung im hängenden Tropfen) macht man keimfrei, indem man sie nach vorsichtigem Abwischen langsam durch eine nicht russende Flamme zieht. Die Platinnadeln, Platinösen, die Messer, Pincetten, die Impfnadeln, kurz die Metallinstrumente, hält man so lange in die Flamme, bis die etwa anhaftenden Keime verbrannt sind. Um eine erneute Infection dieser Gegenstände zu verhüten, werden sie noch heiss so hingelegt, dass die Klingen und Spitzen die Unterlage nicht berühren, und mit einer Glasglocke überdeckt.

b) Die Anfertigung der Farbstofflösungen.

Die Farbstoffe, welche zur Zeit bei der bakteriologischen Untersuchung am häufigsten angewendet werden, sind das Bismarckbraun

[1]) Die zur bakteriologischen Untersuchung erforderlichen Apparate werden von den Fabrikanten Herren Dr. Rohrbeck, Berlin, Karlstrasse Nr. 24, und Dr. Müncke, Berlin, Luisenstrasse Nr. 58, in guter Ausführung geliefert.

(Vesuvin), das Fuchsin (Diamantrubin), Gentianaviolett und Methylenblau.

Bismarckbraun kommt als gesättigte wässerige Lösung zur Verwendung. Die Flasche wird mit einem kleinen Trichter, in welchem das Filter ruht, geschlossen. Für den jedesmaligen Gebrauch werden einige Tropfen in ein Uhrschälchen mit destillirtem Wasser abfiltrirt. Diese verdünnte Lösung, deren Concentration dem Fall angepasst wird, dient zur Färbung (Koch).

Von dem Gentianaviolett werden 2,5 g durch Schütteln in 100 ccm Wasser gelöst, wonach man die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt. Das Filtrat enthält ungefähr 2 Proc. Gentianaviolett (Weigert).

Methylenblau löst man zu 2 bis 4 g, Fuchsin aber zu 2,0 g in 15 ccm Alkohol und verdünnt die eine wie die andere Lösung mit 85 ccm Wasser (Weigert).

Für viele Mikroorganismen ist alkalische Methylenblaulösung (Löffler) sehr geeignet. Behufs Bereitung derselben werden 30 ccm concentrirte alkoholische Methylenblaulösung mit 100 ccm Kalilauge 1 : 10 000 versetzt.

Intensiv und rasch färbt auch Carbolfuchsin (Ehrlich, Ziehl, Neelsen u. A.). Man bereitet dasselbe, indem man 1 g Fuchsin in 10 ccm Alkohol löst und die Flüssigkeit mit 100 ccm einer 5 procentigen Carbollösung versetzt.

Die schwer färbbaren Typhusbacillen nehmen den Farbstoff bei Anwendung von Carbolfuchsin leicht an.

Soll nach der Methode von Gram gefärbt werden, so bereitet man sich eine Anilingentianaviolettlösung, indem man ungefähr 5,0 ccm Anilinöl mehrere Minuten lang mit 120 ccm Wasser kräftig schüttelt, 100 ccm des gesättigten Anilinwassers abfiltrirt und 5 ccm einer gesättigten alkoholischen Gentianaviolettlösung hinzufügt. Man thut gut, diese Farbstofflösung ebenso wie die Lösung des Bismarckbraun vor dem jedesmaligen Gebrauch zu filtriren. Die Färbeflüssigkeit hält sich nur kurze Zeit. Sodann fertigt man aus 1,0 g Jod, 2,0 g Jodkalium und 300 ccm Wasser eine Jodjodkaliumlösung an.

Ueber die Färbetechnik siehe Seite 615.

Zu den Färbeflüssigkeiten wird zweckmässig etwas Kampher (zu 100 ccm ein erbsengrosses Stückchen) gesetzt, wodurch ausser grösserer Haltbarkeit der Lösungen eine bessere Färbung der Mikroorganismen bewirkt wird (Koch). Die Fläschchen mit den Farbstofflösungen werden mit durchbohrten Stöpseln verschlossen, welche Pipetten tragen. Man achte darauf, dass die Pipetten nicht

bis auf den Boden der Flaschen reichen und dass ein etwa vorhandener Bodensatz auch auf andere Weise nicht aufgerüttelt wird; unter Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln hat man nur selten nöthig, die Farbstofflösungen zu filtriren.

Von Zeit zu Zeit ist durch Anfertigung eines Präparates zu controliren, ob nicht in den Färbeflüssigkeiten selbst Mikroorganismen sich entwickelt haben!

c) Die Bereitung der Nährgelatine.

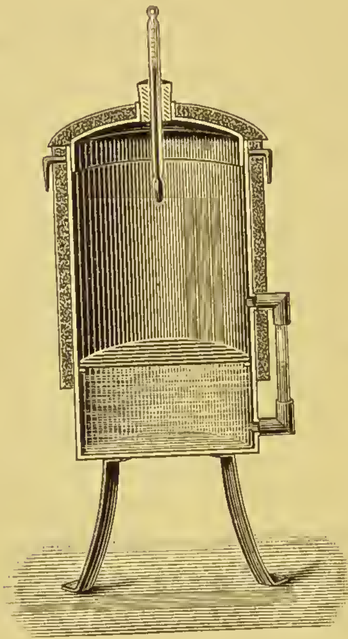
Man setzt 500 g rohen, gehackten, fettfreien Fleisches mit 1 Liter Wasser an und lässt den Brei in einem kühlen Raume 12 bis 24 Stunden stehen. Die Masse wird auf ein Leintuch geschüttet und gut ausgepresst, wonach man das Filtrat durch Wasserzusatz auf 1 Liter ergänzt. Nun fügt man $^1/_2$ Proc. Kochsalz, 1 Proc. Pepton (*Peptonum siccum*) und 10 Proc. Gelatine (die beste für den Hausgebrauch übliche Gelatine) hinzu und löst Alles in der Fleischflüssigkeit, was durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Nach vollständiger Verflüssigung der Gelatine setzt man eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Natrium so lange hinzu, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr geröthet, rothes leicht gebläut wird. Sollte man zu viel Natriumcarbonat angewendet haben, so wird der Ueberschuss durch Zusatz von reiner Milchsäure neutralisirt. Die Flüssigkeit, welche nur schwach alkalisch sein darf, wird in einem Glaskolben in dem Dampfsterilisirungsapparat etwa $^3/_4$ Stunden lang gekocht, bis alles Eiweiss ausgefällt ist.

Um sich von der vollständigen Ausfällung des Eiweisses zu überzeugen, filtrirt man einige Cubikcentimeter der Flüssigkeit in ein Reagirröhrchen und kocht über der Flamme auf. Das Ausbleiben einer Trübung zeigt an, dass man lange genug im Sterilisirungsapparat erhitzt hat. Man benutzt die abfiltrirte Flüssigkeit, um nochmals die Reaction zu prüfen. Je nach dem Ausfall dieser Probe versetzt man die rohe Nährgelatinelösung mit noch etwas Milchsäure oder Natriumcarbonat, da nur neutrale oder ganz leicht alkalische Substrate einen guten Nährboden für Mikroorganismen abgeben. Man filtrirt die Flüssigkeit heiss durch ein doppeltes Faltenfilter aus bestem schwedischem Filtrirpapier und vertheilt das hellgelbe, klare Filtrat in sterilisirte Reagensröhrchen, indem man in jedes Gläschen 7 bis 10 ccm bringt und darauf achtet, dass, so weit der Wattepfropf reicht,

die Nährlösung nicht die Wände des Röhrchens berührt. Sollte die Flüssigkeit nicht klar durchlaufen, so filtrirt man dieselbe durch ein reines Tuch in einen Kolben, lässt bis auf ungefähr 40° abkühlen und setzt unter tüchtigem Umrühren das Weisse eines Hühnereies hinzu. Durch 15 Minuten dauerndes Kochen fällt das Eiweiss aus und schliesst den feinen Niederschlag ein.

Gleich nach dem Ueberfüllen und an den drei folgenden Tagen werden die gefüllten Reagensröhrchen im Dampfsterilisirungsapparat

Fig. 29.



Kleiner Dampfsterilisirungsapparat im Durchschnitt.

Fig. 30.



Grösserer Dampfsterilisirungsapparat.

je 15 Minuten lang gekocht. Dabei wird die Zeit, welche bis zur Dampfentwickelung verstreicht, nicht mitgerechnet. Zu langes Erhitzen raubt der Gelatine die Fähigkeit zu erstarren. Dieselbe Erscheinung kann eintreten bei zu grosser Alkalescenz.

Durch einmaliges Erhitzen auf 100° werden die in der Nährgelatine befindlichen Bacillen und Kokken sicher getödtet, nicht so sicher die Sporen. Bei den vorstehend beschriebenen Verfahren wird den letzteren indessen Zeit gegeben, auszukeimen und zu Bacillen auszuwachsen. Das Aufkochen am zweiten Tage zerstört dann die im Laufe des ersten Tages aus den Sporen entstandenen Bacillen; das Aufkochen am dritten und vierten Tage tödtet die Bacillen des

zweiten bezw. dritten Tages. Nach viermaligem Aufkochen ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, die Nährgelatine keimfrei. Der sterilisirte Nährstoff wird, sofern er nicht alsbald verwendet werden soll, vor dem Austrocknen geschützt, indem man die oberen Enden der mit Wattepfropfen verschlossenen Röhrchen mit passenden Gummikappen versieht.

d) Die Bereitung sterilisirter Bouillon.

Man fertigt dieselbe in der Weise an, dass man von der Fleischflüssigkeit, welche zur Herstellung der Nährgelatine dient, nachdem man Kochsalz und Pepton, aber noch keine Gelatine hinzugesetzt hat, 50 ccm in ein kleines Kölbchen abgiesst, für sich neutralisirt, kocht, auf genügende Eiweissausscheidung und die Reaction prüft, filtrirt, in Röhrchen vertheilt und an vier auf einander folgenden Tagen wie die Nährgelatine in der sub c) beschriebenen Weise sterilisirt.

e) Die Bereitung der Agar-Agar-Nährgallerte.

Die Nährgelatine hat den Nachtheil, bei Temperaturen, welche über 23° C. liegen, sich zu verflüssigen. Dahingegen besitzt das Agar-Agar die Fähigkeit, noch bei 40° C. fest zu bleiben. Bei Culturen, welche die Temperatur des Blutes zu ihrer Entwickelung oder zu ihrem besseren Fortkommen verlangen, gebraucht man daher einen Nährboden, in welchem ein Theil der Gelatine durch Agar-Agar ersetzt ist.

Das in den Droguenhandlungen käufliche Material wird in recht kleine Stücke zerschnitten und zu 0,75 bis 1,5 Proc., ausser $1/2$ Proc. Kochsalz, 1 Proc. Pepton und 2 Proc. Gelatine, dem Fleischwasser hinzugefügt. Man lässt das Agar-Agar in dem Fleischwasser mehrere Stunden aufquellen, bis die einzelnen Stücke völlig durchscheinend geworden sind. Darauf wird neutralisirt und die ganze Masse drei bis vier Stunden in den Dampfsterilisationsapparat gebracht, bis ein Niederschlag sich abgesetzt hat und die oben stehende Flüssigkeit klar oder doch nur wolkig getrübt ist. Nachdem abermals die Reaction geprüft und richtig gestellt worden ist, bleibt der Kolben noch mindestens eine Stunde in dem heissen Apparate ruhig stehen; hierbei ist die Flamme so niedrig zu halten, dass die Temperatur zwischen 70° und 95° beträgt. In dieser Zeit hat sich der Niederschlag gesenkt, man decantirt und giesst den klaren oberen Theil auf ein im Heisswassertrichter liegendes Parchentfilter.

Die übrigen Manipulationen sind genau dieselben wie bei der Bereitung der Nährgelatine; nur belasse man die Röhrchen nicht 15, sondern 20 bis 25 Minuten im Dampfapparate.

Will man das Fleischwasserpeptonagar benutzen, so muss man dasselbe vorher verflüssigen, was erst zwischen 80⁰ bis 100⁰ gelingt. Man lässt bis auf höchstens 40⁰ abkühlen, impft und giesst auf Platten aus. Das Agar-Agar hat die unangenehme Eigenschaft, Wasser auszuscheiden, wesshalb es an der Oberfläche stets feucht ist und leicht von der Platte abgleitet.

Für Culturen eignen sich daher am besten flache Schalen. Das Abgleiten kann man übrigens auch durch Siegellack verhindern, welchen man auf den Rand der Glasplatten träufelt.

f) Das Präpariren der Kartoffeln zu Nährböden.

Viele Mikroorganismen wachsen auf durchschnittenen, gekochten Kartoffeln in höchst charakteristischer Weise. Zum Anlegen von Culturen eignen sich die nicht mehligen Arten, die Futter- oder Salatkartoffeln am besten. Die Haut derselben sei möglichst glatt. Sind sogenannte Augen vorhanden, so werden dieselben ausgestochen. Die Kartoffeln reinigt man alsdann gründlich mit Bürste und Wasser, legt sie eine Stunde lang in eine Sublimatlösung von 5 : 1000 und lässt sie danach während 30 Minuten in einem Blechgefäss mit durchbrochenem Boden in dem Dampfsterilisirungsapparate kochen, wodurch sie keimfrei werden. Während dieser Zeit wird eine feuchte Kammer bereitet, indem man eine Glasglocke mit einprocentiger Sublimatlösung auswäscht und auf den Boden eine mit derselben Lösung befeuchtete Scheibe Filtrirpapier legt. Für jede Kartoffel wird ein gewöhnliches Küchenmesser durch starkes Erhitzen sterilisirt.

Ist Alles vorbereitet, so wäscht man sich die Hände mit Sublimatlösung, erfasst mit Zeigefinger und Daumen der linken Hand die Kartoffel und durchschneidet sie mit dem sterilisirten Messer. Dann legt man die beiden aus einander geklappten Hälften mit der Schnittfläche nach oben in die Schale und schliesst letztere sofort durch eine übergestülpte Glocke. Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, dass die Schnittfläche der Kartoffel und der Schnittrand einzig und allein mit dem sterilen Messer, dagegen durchaus nicht mit dem Finger oder den Fingernägeln in Berührung komme.

E. v. Esmarch schlägt eine andere Art der Bereitung der Kartoffeln vor, welche sich vorzüglich bewährt hat. Man wäscht die Kartoffeln ab, schält sie mit einem Küchenmesser, schneidet sie in

Scheiben, deren Grösse sich nach dem Rauminhalt kleiner Doppelschälchen richtet und spült dann die passend geschnittenen Scheiben in reinem Wasser ab. Nachdem die Kartoffelstückchen in die Glasgefässe gelegt sind, werden sie ungefähr eine Stunde lang in den Dampfsterilisirungsapparat gebracht. Derartig präparirte Kartoffeln bleiben wochenlang brauchbar. Die obere Schale schützt genügend vor verunreinigenden Keimen, welche aus der Luft hineinfallen können. Die gläsernen Doppelschälchen sind ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm hoch und haben einen Durchmesser von 5 bis 6 cm. Noch besser ist es, die Kartoffeln zuerst zu kochen, dann auszuschneiden, die Scheiben in die Schälchen zu legen und sie darauf eine halbe Stunde lang in den Dampfapparat zu bringen. Die Oberfläche der Kartoffelstücke bleibt unter dieser Bedingung weicher als bei dem Beschicken der Schälchen mit ungekochten Kartoffeln.

Globig schneidet aus gekochten Kartoffeln längliche Stücke, schiebt diese in gewöhnliche Reagirröhrchen, verschliesst mit Watte und sterilisirt im Dampfkochtopf. Auch diese sehr einfache Methode ist recht brauchbar.

g) Die Bereitung eines festen durchsichtigen Nährbodens aus Blutserum.

Koch benutzte zuerst das Blutserum als Nährboden; es gelang ihm auf demselben bei Brüttemperatur die Züchtung mancher Organismen, welche auf Fleischwasserpeptongelatine oder Agar-Agar nicht zum Wachsthum zu bringen waren.

Die Bereitung sterilen Blutserums erfordert besondere Aufmerksamkeit; man muss sich dabei bemühen, von vornherein möglichst alle Keime auszuschliessen.

Dem zu schlachtenden Thiere werden, wenn angängig, die Haare am Halse abgeschnitten, worauf man die geschorene Stelle abwäscht. Ist das nicht thunlich, so trennt man die Haut in der Medianlinie so weit ab, dass sie bequem zur Seite gezogen werden kann. Nach Eröffnung der Halsschlagadern lässt man vorerst einiges Blut fortströmen und fängt alsdann das Blut in vorher mit 1 pro Mille Sublimatlösung ausgewaschenen, mit Alkohol und Aether gereinigten hohen Gläsern auf.

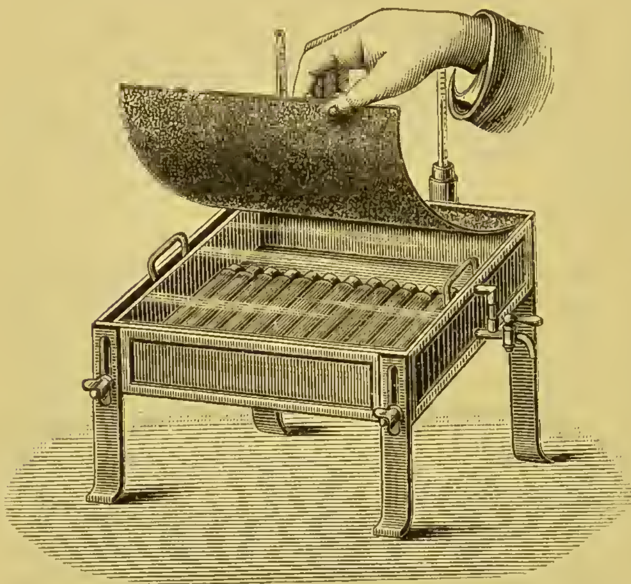
Die fast bis zum Rande gefüllten Gläser lässt man etwa 24 Stunden im Eisschrank stehen, ohne sie zu bewegen. Nach Ablauf dieser Zeit wird das klare, gelbliche Serum zu je 5 bis 8 ccm mit sterilisirten Pipetten in sterilisirte Reagensgläschen vertheilt.

Die Pfropfen der Röhrchen sind so zwischen den Fingern zu halten, dass nur der aus dem Röhrchen hervorragende Theil gefasst wird, und dass der den eigentlichen Verschluss bildende Theil des Wattepfropfens mit den Fingern unter keinen Umständen in Berührung kommt.

Kocht man das Serum, um es zu sterilisiren, so wird es in Folge der Gerinnung undurchsichtig. Dagegen erstarrt das Blutserum bei 65 bis 72°, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren.

Man tödtet daher die Keime durch discontinuirliche Erwärmung. Drei bis vier Tage lang werden die Serumröhrchen täglich 4 bis 6 Stunden und länger auf 68 Grad erhitzt. Es geschieht das in Apparaten von der durch Fig. 31 erläuterten Construction. Der Raum zwischen den Doppelwandungen des Kastens wird mit Paraffinöl oder Wasser angefüllt. Man wendet ersteres lieber als Wasser an, um das Rosten zu verhüten. Die Röhrchen werden schräg in den Apparat gelegt, damit das erstarrende Blutserum eine möglichst grosse Oberfläche erhalte.

Fig. 31.



Apparat zum Sterilisiren und Erstarren von Blutserum.

Die Temperatur soll nicht über 70° hinausgehen, weil sonst die Durchsichtigkeit leidet.

Die zur Erstarrung erforderliche Zeit schwankt zwischen einer halben und mehreren Stunden. Je niedriger die Temperatur ist, bei welcher die Erstarrung eintritt, um so mehr Zeit ist erforderlich, um so klarer aber wird auch das Präparat. Am schnellsten erstarrt Hammelserum, am langsamsten Kälberserum. Während des Festwerdens rühre man die Röhrchen nicht; öfteres Bewegen verhindert den Gelatinirungsprocess. Die fertigen Gläschen stellt man für drei Tage in den Brütapparat, um eventuell lebendig gebliebene Keime zur Entwickelung zu bringen. Die Röhrchen mit nicht sterilem Inhalt werden ausgeschieden.

Das sich beim Gelatiniren abscheidende Wasser darf nicht ausgegossen werden, weil das Serum sonst zu rasch austrocknet [1].

Um die Serumröhrchen Monate hindurch frisch zu erhalten, schliesst man sie nicht mit Wattepfropfen sondern mit Korkstöpseln, wie sie für die Medicinflaschen gebräuchlich sind. Vorher bringt man die Pfropfen in heisses Wasser oder Dampf, um sie möglichst weich zu machem, trocknet sie ab und überzieht die Unterseite und den Mantel sorgfältig und zumal vollständig mit einer dünnen Schicht von Lanolin; dann setzt man den Pfropfen auf und streicht nochmals Lanolin zwischen Glasrand und Pfropfen bis zum luftdichten Verschluss. Lanolin ist für Bakterien und Schimmel undurchdringlich.

Die Impfung erfolgt durch Verstreichen des Impfmaterials mittelst einer Platinöse auf der schrägen Oberfläche des Blutserums.

h) Die Herstellung der feuchten Kammer.

Als „feuchte Kammer“ dient der abgeschlossene Raum, welchen man erhält, wenn man eine Glasglocke in eine grössere Glasschale stellt. Untersatz und Glasglocke werden mit reinem Wasser oder verdünnter Sublimatlösung sorgfältig abgespült und sodann mit einem reinen Tuche gut abgetrocknet. Auf den Boden der unteren Schale legt man eine doppelte, fast den ganzen Boden einnehmende Scheibe von Filtrirpapier und befeuchtet sie mit Wasser. Sodann setzt man auf das Papier ein Glasbänkchen, welches man herstellt, indem man eine Glasplatte von ungefähr 4 cm Breite und 15 cm Länge mittelst Siegellack auf zwei ungefähr 1 cm hohe Glasleisten kittet. Auf das Bänkchen wird ein Stückchen Filtrirpapier gelegt, welches die Unterlage nach keiner Seite hin überragen darf. Das Papier dient dazu, die aufgelegte Versuchsplatte am Abgleiten zu verhindern und die zu der betreffenden Platte gehörige Notiz aufzunehmen. — Man kann mehrere Glasbänkchen nebst den zugehörigen Versuchsplatten in eine Glocke bringen, wobei als Regel gilt, dass die an Keimen vermuthlich reichhaltigste Platte zu unterst gesetzt wird.

Glasbänkchen, Papier, Wasser und Glocke brauchen nur rein, nicht aber steril zu sein, da sie mit der Nährgelatine nicht in directe Berührung kommen.

---

[1] Fertige Serumröhrchen liefern die Firmen Münke und Rohrbeck zu Berlin.

i) Behelfe.

Im Folgenden soll kurz erläutert werden, wie man sich helfen kann, wenn die beschriebenen Geräthe u. s. f. in wünschenswerther Vollständigkeit nicht zur Verfügung stehen.

Fehlt ein Trockenschrank, so sterilisirt man die Glassachen direct über einer nicht russenden Flamme. Die Wattepfropfen schiebt man vorher tiefer in die betreffenden Gefässe hinein, damit die Flamme sie nicht ansengt.

Das Erhitzen muss bis zur Abtödtung aller Keime getrieben werden. An der Stelle, wo der Wattepfropfen sitzt, zeigt eine leichte Bräunung desselben den erforderlichen Hitzegrad an. Stark angesengte Watte macht das Gläschen unbrauchbar. Es ist dafür Sorge zu tragen, dass die über der freien Flamme zu sterilisirenden Kolben, Pipetten, Röhrchen u. s. w. vollständig lufttrocken sind. Die übrigen Glassachen lassen sich ebenfalls über der freien Flamme keimfrei machen. Die Glasplatten bedürfen, wenn sie vorher sorgfältig abgewaschen und mit einem reinen Tuche polirt wurden, zur Sterilisirung nur kurz dauernder Erhitzung der einen Seite (Abflammen); sie werden mit der abgeflammten Seite nach oben einzeln unter Glasglocken oder zu zweien mit den sterilen Flächen auf einander gelegt.

Der Trockenschrank lässt sich auch durch den Bratofen der Küche ersetzen; die leichte Bräunung der Watte, welche innerhalb von ein bis zwei Stunden eintritt, giebt an, dass der Hitzegrad für die Sterilisation genügend war.

Will man bei der Bereitung der Nährlösungen möglichst schnell verfahren, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man setzt das gehackte Fleisch, statt es 12 bis 24 Stunden maceriren zu lassen, mit kaltem Wasser an und kocht zwei bis drei Stunden. Die Flüssigkeit wird behufs Entfernung des Fettes kalt durch ein genässtes Filter filtrirt, worauf man dem Filtrat Kochsalz, Pepton und Gelatine hinzusetzt, erwärmt, heiss neutralisirt und abermals kocht.

Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Flüssigkeit nicht mehr milchig sondern flockig oder wolkig getrübt erscheint, oder bis sich ein Bodensatz gebildet hat. Unterbricht man das Sieden früher, so ereignet es sich, dass die Flüssigkeit selbst nach mehrmaligem Filtriren beim Gelatiniren trübe wird. Geringe Trübung ist übrigens für Plattenculturen nicht von wesentlichem Belang; auch kann man, wie bereits erwähnt, durch Hinzufügen eines Hühnereiweisses und abermaliges Aufkochen die Flüssigkeit klären.

Wenn man will, kann man sich durch Auflösen von 1 Theil Liebig'schen Fleischextractes, 1 Theil Pepton und 10 Theilen Gelatine ohne Zusatz von Kochsalz, welches sich in dem Fleischextract in genügender Menge vorfindet, in 100 Theilen Wasser eine geeignete Nährgelatine verschaffen, oder dieselbe durch Auflösen von 2,5 Theilen Fleischpepton und 10 Theilen Gelatine in 100 Theilen Wasser herstellen.

Hüppe räth, diesen Lösungen, um sie allgemeiner brauchbar zu machen, $^1/_2$ Proc. Trauben- oder Rohrzucker hinzuzusetzen, welchem Vorschlage wir beipflichten. Die sterile Bouillon lässt sich ebenfalls mit Hülfe von Fleischextract bezw. Fleischpepton bereiten.

Zur Neutralisirung eignet sich ausser der Milchsäure auch die Salzsäure.

Steht ein Dampfsterilisirungsapparat, dessen Anwendung übrigens seiner sicheren Wirkung wegen immer zu empfehlen ist, nicht zur Verfügung, so erhitze man die Nährflüssigkeit im Wasserbade, welchem zweckmässig Kochsalz oder Chlorcalcium zur Erhöhung des Siedepunktes hinzugesetzt wird. Das viermalige Aufkochen behufs Sterilisation kann in derselben Weise bewerkstelligt werden. Wenn die Röhrchen 15 Minuten in dem lebhaft kochenden Wasser gestanden haben, nehme man sie heraus und wische sie ab. Auch lassen sich die gefüllten Reagensgläschen durch kurzes Aufkochen über der freien Flamme sterilisiren, falls dieses an vier auf einander folgenden Tagen geschieht.

Die Bereitung des schräg erstarrten Blutserums lässt sich dadurch bedeutend abkürzen, dass man das möglichst sorgfältig eingefüllte und behandelte, bei 65 bis 70° erstarrte Blutserum nur an einem Tage während 8 bis 12 Stunden auf dieser Temperatur hält und dann die Röhrchen sofort in den Brütapparat bringt. Innerhalb der nächsten zwei bis drei Tage werden sich in den Gläschen, welche Keime enthielten, Colonien entwickelt haben. Diese Röhrchen sind auszuscheiden. Nur diejenigen, welche keine Keimentwickelung zeigen, sind brauchbar.

Die feuchte Kammer kann man durch zwei auf einander gedeckte Teller ersetzen. Hierbei sind die Glasbänkchen entbehrlich, weil die Platten mit den Ecken dem Tellerrande aufliegen. Da die Teller weniger dicht schliessen als die Glocken, so verdunstet einerseits die Feuchtigkeit schneller und andererseits können leichter fremde Keime in den Raum zwischen den beiden Tellern gerathen. Man muss daher eine dickere Unterlage nassen Filtrirpapiers anwenden, den Apparat an einem möglichst staub-

freien, vor Luftzug geschützten Ort aufstellen und eventuell, um das Eindringen von Fliegen zu verhüten, eine Gazeumhüllung anbringen.

Zur Entnahme der Wasserproben lassen sich an Stelle der Erlenmeyer'schen Kölbchen sterilisirte Reagensröhrchen verwenden. Hat man auch diese nicht zur Hand, so koche man eine gewöhnliche Medicinflasche aus, spüle sie wiederholt mit dem zu prüfenden Wasser, fülle dieselbe und verschliesse sie mit einem Stopfen, welchen man mit einem durch Hitze sterilisirten Messer aus einem grossen Kork heraus geschnitten hat. Die Untersuchung derartig entnommener Wasserproben muss baldmöglichst geschehen.

Besitzt man keinen mit Eis gefüllten Nivellirständer, so legt man die Platten nach Unterlage eines Blattes Papier auf einen horizontal stehenden Tisch, giesst aber die geimpfte Gelatine erst aus, wenn sie beginnt dickflüssig zu werden.

C. Die Ausführung der Untersuchung.

a) Die Entnahme der Wasserproben.

Zur Entnahme der Wasserproben benutzt man sterilisirte, mit Watte geschlossene Erlenmeyer'sche Kölbchen. Der abgenommene Pfropfen werde so zwischen den Fingern gehalten, dass letztere den in das Kölbchen eingesenkten Theil des Pfropfens niemals berühren. Es ist anzurathen, die Wasserprobe, wenn irgend möglich, selbst zu schöpfen und zwar bei stehenden oder fliessenden, offenen Gewässern ungefähr 10 bis 20 cm unter der Oberfläche und $^1/_2$ bis 1 m vom Ufer oder Rande des Behälters entfernt. Auf diese Weise vermeidet man sowohl die zufällig in das Wasser gefallenen Organismen als auch die auf der Oberfläche schwimmenden Bakterienhäutchen und die am Boden zwischen den Algen etc. vegetirenden Mikroorganismen. Bei Entnahme von Wasser aus Pumpbrunnen muss zuerst das im Rohr stehende Wasser durch reichliches ungefähr 10 Minuten andauerndes Abpumpen entfernt, bei Schöpfbrunnen das Schöpfgefäss durch öfteres Füllen und Ausgiessen gereinigt werden. Bei Leitungen lasse man das Wasser 10 bis 15 Minuten lang aus dem Abflusshahn strömen und entferne vorher etwaige Ansatzstücke, Gummischläuche u. s. w. Im chemischen Theile dieses Werkes ist ausführlich erläutert worden, wie man bei der Entnahme schwer zugänglicher Wasserproben zu verfahren hat. Man hat, abgesehen von den daselbst

angeführten Vorsichtsmaassregeln, sterilisirte Sammelgefässe u. s. f. anzuwenden, wenn die Probe auch zur mikroskopisch-bakteriologischen Untersuchung verwendet werden soll. Für nicht zu grosse Tiefen sind die in dem Verzeichniss der zur Wasseruntersuchung erforderlichen Gegenstände aufgeführten sterilisirten 100 cm Pipetten mit langem Gummischlauch zu empfehlen. Die eine Pipette wird in das zu untersuchende Wasser gelassen, die andere dient nach Entfernung des Quetschhahnes zum Ansaugen. Sind beide Pipetten gefüllt, so wird der Quetschhahn wieder aufgesetzt. Das in der unteren Pipette enthaltene Wasser dient zur Untersuchung.

Die mit 30 bis 50 ccm Wasser gefüllten Aufnahmegefässe werden nach der Füllung sofort mit Wattepfropfen verschlossen und letztere mit Gummikappen überzogen. Die Pfropfen sollen beim Transport möglichst wenig mit dem Wasser im Kölbchen in Berührung kommen. Dauert die Zeit von der Entnahme bis zur Untersuchung mehrere Stunden, so ist es nothwendig, die Kölbchen in ein Gefäss mit Eis zu stellen.

Anstatt der vorhin aufgeführten Gefässe für die Wasserentnahme lassen sich auch kleine, 15 ccm haltende Glasballons verwenden, welche durch überhitzte Wasserdämpfe sterilisirt worden sind und deren Hals man alsdann vor der Flamme zugeschmolzen hat. Wenn die Spitze der fast luftleeren Gefässchen unter Wasser abgebrochen wird, steigt das Wasser hinein. Nach der Füllung wird die Spitze wieder zugeschmolzen. Bei dem Beginn der Untersuchung wird der Hals abgebrochen und die erforderliche Probe mit einer Pipette entnommen (Flügge und Heraeus).

Die mikroskopische Untersuchung.

Man bringt zum Beginn der Untersuchung je einen kleinen Tropfen des zu prüfenden Wassers auf die Mitte zweier gut gereinigter Deckgläschen und legt diese, damit das Wasser verdampfe, für mehrere Stunden oder bis zum folgenden Tage auf Fliesspapier unter eine Glasglocke.

b) Die Untersuchung der ungefärbten Präparate.

Nachdem man die beiden Deckgläschen mit Wassertropfen behufs späterer Untersuchung zurückgelegt hat, bestreicht man den Rand des Schliffes eines hohlen Objectträgers mit Vaselin, träufelt einen kleinen Tropfen des zu untersuchenden Wassers auf ein Deck-

gläschen und legt dasselbe so auf den Hohlschliff, dass der hängende Tropfen weder den Boden noch den Rand berührt. In derselben Weise wird ein zweiter hohler Objectträger beschickt. Sodann wird eine enge bis mittelweite Blende auf den Blendenträger des Beleuchtungsapparates gelegt und der Tropfen bei 100 facher Vergrösserung durchforscht. Hierbei erkennt man Algen, Diatomeen und grössere Wasserthierchen, beobachtet die Ortsveränderung der mit Bewegung begabten Wesen und betrachtet die grösseren anorganischen Partikel, sowie pflanzliche und thierische Reste. Nach dieser Orientirung über die gröberen Partikel bringt man eines der erkannten Objecte in die Mitte des Gesichtsfeldes. Dann schaltet man statt des Trockensystems die Immersionslinse ein (ein sogenannter Revolver ist für den Systemwechsel sehr zu empfehlen), legt, wenn erforderlich, eine etwas weitere Blende ein, bringt einen nicht zu kleinen Tropfen Oel auf das Deckgläschen, nimmt das schwache Ocular und stellt das in die Mitte gebrachte Object vorsichtig und genau ein. Bei der Durchmusterung des Tropfens sieht man, welcher Art die anorganischen Reste, die pflanzlichen und thierischen Gebilde sind und achtet auf die Mikroorganismen, auf ihre Form, Grösse, Lagerung, die Art ihrer etwaigen Bewegung u. s. f. Der Rand des Tropfens giebt die klarsten Bilder.

Man hüte sich davor, die Molecularbewegung kleinster Körperchen als eine selbständige Bewegung von Mikroorganismen aufzufassen.

Nachdem man das Wasser in den hohlen Objectträgern geprüft und die erhaltenen Resultate notirt hat, werden die Plattenculturen angelegt, wie unter d) dieses Capitels beschrieben ist. Den Rest des zu untersuchenden Wassers giesst man in ein Spitzglas, deckt eine Glasplatte darüber und lässt es ungefähr 24 Stunden an einem kühlen Orte ruhig stehen. In dieser Zeit senken sich die meisten grösseren suspendirten Substanzen zu Boden und ihnen folgt gewöhnlich ein erheblicher Theil der mit Bewegung begabten Wesen. Eine mit sterilisirter Pipette vom Boden des Glases entnommene Probe enthält daher besonders reichliche Mengen der in dem Wasser befindlichen geformten Körper. Zwei solcher Tropfen werden in hohlen Objectträgern untersucht. Während man am ersten Tage in den frischen Tropfen in der Regel nur wenig Mikroorganismen und geformte Bestandtheile findet, sofern man es nicht mit einem hervorragend verunreinigten Wasser zu thun hat, zeigen die am zweiten Tage vom Boden des Glases abgehobenen Proben mehr geformte Bestandtheile und viele Bakterien. Man darf indessen

nicht vergessen, dass in der Zwischenzeit auch eine erhebliche Vermehrung der Bakterien eingetreten sein kann und darf aus einer derartigen Beobachtung nicht direct auf die Menge der ursprünglich vorhandenen Bakterien schliessen.

Wenn das Wasser nicht in auffälliger Weise verunreinigt ist und nicht andere Gründe für eine besonders sorgfältige Prüfung vorliegen, so kann man die Untersuchung der hängenden Tropfen am ersten Tage unterlassen und sich mit der Untersuchung des nach 24 Stunden erhaltenen Bodensatzes in den hohlen Objectträgern begnügen. Dabei braucht man den Bakterien, sofern nicht der Verdacht des Vorhandenseins von Krankheitskeimen vorliegt, besondere Aufmerksamkeit nicht zu schenken; die Mikroorganismen werden besser in den gefärbten Präparaten erkannt. Dagegen hat man auf die Anwesenheit von *Crenothrix*, *Beggiatoa*, ferner von Eiern der Eingeweidewürmer, von Muskelfaserstückchen u. s. w. zu achten. Nachdem die Proben in den hohlen Objectträgern untersucht worden sind, werden abermals zwei Deckgläschen mit je einem Tropfen Wasser beschickt und unter die Glasglocke zum Trocknen gebracht.

Inzwischen ist das Wasser der am ersten Tage aufgetragenen Tropfen verdunstet und man schreitet daher zur Färbung und Prüfung derselben.

c) Die Untersuchung der gefärbten Präparate.

Die lufttrockenen Deckgläschen werden mit einer Pincette gefasst und mit der bestrichenen Seite nach oben zweimal rasch hinter einander durch die Flamme eines Bunsenbrenners oder dreimal durch die Flamme einer Spirituslampe gezogen. Das jedesmalige Durchziehen soll ungefähr eine Secunde währen.

Nach R. Koch fixirt man hierdurch die Mikroorganismen, ohne ihre Form wesentlich zu verändern und ohne ihre Färbbarkeit zu vermindern, während die Albuminate unlöslich werden und störende Niederschläge nicht mehr bilden können.

Auf das getrocknete und erhitzte Präparat lässt man einen oder mehrere Tropfen der Farbflüssigkeit fallen und dort ungefähr fünf Minuten verweilen.

Da in reineren Wässern nur wenige Organismen sich finden, so muss das Bestreben dahin gehen, diese wenigen Mikroben möglichst sichtbar zu machen. Zu dem Zwecke empfiehlt sich bei Wasseruntersuchungen eine etwas von der soeben erwähnten Methode abweichende Färbung. Man giesst einige Cubikcentimeter der Farblösung in ein flaches Schälchen und lässt die Deckgläser

mit der bestrichenen Seite nach unten mehrere Stunden darauf schwimmen. Durch Erwärmen der Lösung auf etwa 60° wird die Intensität der Färbung erhöht, bezw. die zum Färben erforderliche Zeit abgekürzt.

Sehr geeignet für das Färben der Mikroorganismen des Wassers hat sich die gewöhnliche Methylenblaulösung erwiesen.

Hat das Präparat Farbe angenommen, was beim Neigen des Deckgläschens leicht daran zu erkennen ist, dass die Stelle, an welcher der Wassertropfen eingetrocknet ist, tiefer gefärbt erscheint, so spült man den Ueberschuss des Farbstoffs durch einen schwachen Strahl reinen Wassers fort und legt das Deckgläschen mit der noch feuchten Präparatseite auf den Objectträger, indem man das Einschliessen von Luftblasen sorgfältig vermeidet. Das überschüssige Wasser wird mit Hülfe von Filtrirpapier entfernt und die Rückseite des Gläschens trocken gewischt.

Die Untersuchung geschieht, wie beim hängenden Tropfen, zuerst mit schwachem Objectiv, starkem Ocular und mittlerer Blende, dann mit schwachem Ocular, Oelimmersion und unter voller Beleuchtung ohne Blende. Sie hat sich auf alle Objecte zu erstrecken; bei den aus dem frischen Wasser erhaltenen gefärbten Präparaten steht indessen die Untersuchung auf Schizomyceten im Vordergrunde und ist auf diese das Hauptaugenmerk zu richten.

Bei dem Verdunsten des Wassertropfens lagern sich die gelösten und suspendirten Bestandtheile desselben vornehmlich in der Randzone ab. Dort finden sich die meisten Mikroorganismen, unter denen einzelne Kokken allerdings nur schwierig mit Sicherheit zu erkennen sind, weil auch der Farbstoff in Gestalt kleiner Kugeln sich ausscheiden kann; dort finden sich hauptsächlich die kleinen Krystalle und endlich liegt dort jene äusserst fein vertheilte Masse, welche man mit dem Namen Detritus bezeichnet und die nur in wenigen Wässern ganz zu fehlen scheint.

Es kommt vor, dass aus Präparaten, welche nicht sehr sorgfältig angefertigt worden sind, ein Theil der Bakterien bei dem Befeuchten mit Wasser sich loslöst. Dieselben werden dann von dem Wasserstrom durch das Gesichtsfeld geschwemmt. Solche Bewegungen dürfen nicht als selbständige aufgefasst werden.

Soll ein Präparat conservirt werden, so entfernt man zuerst das Oel, bringt einen Tropfen Wasser an den Rand des Deckgläschens, wodurch ein leichtes Abheben ermöglicht wird, hebt ab, tupft das Wasser mit Filtrirpapier fort, lässt vollständig lufttrocken werden und legt das trockene Präparat auf einen Objectträger, auf

welchen man vorher ein Tröpfchen Canadabalsam gebracht hat. Je intensiver die Präparate gefärbt sind, um so länger halten sie sich; sie müssen gleichwohl im Dunkeln aufbewahrt werden.

Die zweite Serie Deckgläschen, d. h. die von den Bodensatztropfen angefertigten Präparate, wird in derselben Weise untersucht; doch achte man hierbei mehr auf die grösseren Partikel als auf die Mikroorganismen.

Für sehr viele Fälle ist es ausreichend, wenn man die am ersten Tage entnommenen Tropfen trocknen lässt, färbt und gefärbt untersucht, während man die am zweiten Tage aus dem Bodensatz entnommenen Tropfen in die Kammern von hohlen Objectträgern bringt und sie ungefärbt mikroskopirt.

Die biologische Untersuchung.

d) Die Cultur der im Wasser enthaltenen Mikroorganismen und das Zählen derselben.

Um die in einem Wasser enthaltenen Mikroorganismen nach Zahl und Art in die Erscheinung treten zu lassen, ist es nothwendig, sie in einem flüssigen Medium zu vertheilen, welches

1. für die Mikroorganismen ein möglichst angemessener Nährboden ist und
2. kurze Zeit nach der Mischung gelatinirt.

Durch das Gelatiniren werden die einzelnen Mikroorganismen an der Stelle, welche sie zufällig innehaben, festgeklebt und können sich mit anderen gleichzeitig vorhandenen Mikroben nicht mehr mischen. Da die Bakterien sich aber in einem guten Nährsubstrat befinden, so vermehren sie sich daselbst, und die neuentwickelten Bakterien lagern sich in dem festweichen Nährboden unmittelbar den älteren an. So entstehen im Verlaufe von wenigen Tagen in dem Nährsubstrat aus den einzelnen Keimen Bakterienanhäufungen, sogenannte Colonien, welche schon dem unbewaffneten Auge sichtbar sind. Die Colonien der verschiedenen Bakterienarten bieten in Gestalt, Farbe, Grösse etc. manche differential-diagnostisch verwerthbare Verschiedenheiten, welche besonders bei der Beobachtung unter dem Mikroskop hervortreten. Um die Cultur bei durchfallendem Lichte untersuchen zu können, muss sowohl sie selbst als auch ihre Umgebung und ihre Unterlage durchsichtig sein. Diesen Anforderungen entspricht am besten die Cultur in Nährgelatine auf Glasplatten.

Die Anlage dieser „Plattenculturen“ geschieht zweckmässig in folgender Weise:

In ein Röhrchen, welches verflüssigte, aber höchstens 37° warme, keimfreie Nährgelatine enthält, lässt man an der Gefässwand entlang einen Cubikcentimeter des zu prüfenden Wassers fliessen, welches mit sterilisirter, graduirter Pipette dem Aufsammelgefäss entnommen worden ist. Dann verstöpselt man das Reagensröhrchen, dessen Pfropfen man vorsichtig losgedreht und während des Einfüllens der Wasserprobe unter Beobachtung der früher erläuterten Vorsichtsmaassregeln zwischen den Fingern gehalten hat, und mischt das Wasser mit der Nährgelatine durch langsames Auf- und Abneigen unter Vermeidung von Blasenbildung. Durch sorgfältiges Mischen werden die in dem Wasser enthaltenen einzelnen Mikroorganismen in der Nährgelatine möglichst gleichmässig vertheilt.

In derselben Weise wird einem zweiten Röhrchen $^1/_2$ ccm Wasser hinzugefügt. Nie präparire man weniger als zwei Röhrchen von demselben Wasser, sowohl der Controle wegen, als auch um bei Verunglücken des einen Röhrchens an dem zweiten Ersatz zu haben.

Vermuthet man viele Organismen in dem betreffenden Wasser, worüber man sich durch ein rasch angefertigtes, gefärbtes Trockenpräparat einige Auskunft verschaffen kann, so beschicke man die Röhrchen mit $^1/_5$ ccm, bezw. einem Tropfen Wasser; die Anzahl Tropfen pro Cubikcentimeter der benutzten Pipette muss bekannt sein. Man kann auch 1 ccm des zu prüfenden Wassers mit 10, bezw. 100 ccm keimfreien Wassers mischen, so die Zahl der Keime herabmindern und von der Mischung 1, $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ ccm zur Untersuchung benutzen.

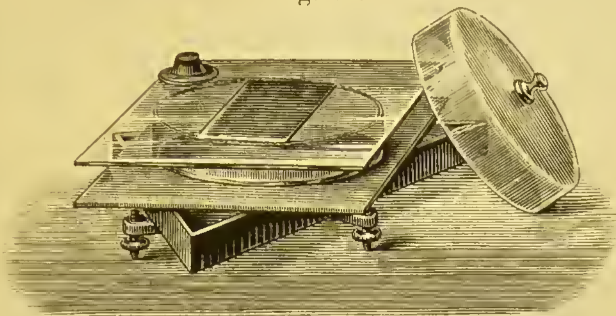
Mehr als 5000 bis 10 000 Colonien auf einer Platte lassen sich schlecht zählen; man bestrebe sich daher, nur so viel Wasser zur Untersuchung zu verwenden, dass diese Zahl nicht allzu sehr überschritten wird.

Hat man das zu untersuchende Wasser auf die angegebene Weise mit der Nährgelatine gemischt, so muss die Mischung auf gekühlte Glasplatten ausgegossen werden. Behufs Abkühlung der letzteren legt man sie einige Zeit auf eine Glasscheibe, welche eine mit Eis gefüllte Schale deckt; diese wird auf einem Nivellirständer (Fig. 32) horizontal eingestellt. Um das Auffallen von Keimen aus der Luft zu verhüten, stülpt man über die Versuchsplatten eine Glocke.

Da beim Ausgiessen der Mischung Mikroorganismen, welche an dem Rande des Reagensröhrchens haften, die Cultur verunreinigen können, sterilisirt man diesen Rand durch Erhitzen über

einer Gas- oder Spiritusflamme. Man lässt abkühlen und giesst dann langsam die Nährgelatine mit dem darin enthaltenen Wasser auf die oberste der gekühlten Platten, sie so mit einem sterilen Glasstabe vertheilend, dass sie eine gleichmässige, rechteckige Fläche bildet, deren Rand überall noch ungefähr 1 cm vom Plattenrande entfernt bleibt. Nachdem die Gelatine vollständig erstarrt ist, überträgt man die Platte in die vorher präparirte feuchte Kammer. Die feuchte Kammer hat den Zweck, die mit Wasser beschickte, ausgegossene Nährgelatine vor Verunreinigung durch Luftkeime und vor dem Austrocknen zu schützen. Das zweite Röhrchen wird in gleicher Weise behandelt und die Platte in dieselbe Glocke auf ein zweites Bänkchen gebracht. Genaues Etiquettiren der Bänkchen und der Kammer ist nothwendig.

Fig. 32.



Glasplatte auf der mit Eis gefüllten Schale eines Nivellirständers.

Die mit den beiden Culturplatten besetzte Glocke stellt man in einen circa 20° C. warmen Raum und belässt sie dort während mindestens dreier Tage [1]). In dieser Zeit haben sich die meisten der in der Nährgelatine wachsenden Keime zu Colonien ausgebildet, welche mit blossem Auge oder der Lupe erkennbar sind. Je länger man mit dem Zählen warten kann, desto genauere Resultate erhält man.

Sind gar keine oder nur wenige verflüssigende Colonien vorhanden, so zähle man nicht vor dem fünften Tage; des Oefteren macht jedoch die rasch fortschreitende Verflüssigung der Nährgelatine das Zählen am dritten und in Ausnahmefällen schon am zweiten Tage erforderlich. Um der zu starken Ausbreitung der verflüssigenden Colonien in etwas entgegenzutreten, tupft man die verflüssigte Gelatine mit Filtrirpapier fort und bepinselt den Rand der verflüssigten Stelle mit einer starken Lösung von Kaliumpermanganat. Die Schimmelwucherungen betupft man, so lange sie klein sind,

---

[1]) Ein Nachsehen der Platten, womöglich ohne den Deckel zu lüften, ist schon am zweiten Tage nöthig, um sich über die ungefähre Zahl und Art der verflüssigenden Colonien und über etwaige Schimmelbildung zu orientiren.

mit Sublimat-Collodium. Durch vorsichtige Anwendung dieser Mittel gelingt es oft, eine Platte noch zu erhalten, welche sonst in kurzer Zeit unbrauchbar geworden wäre. Nach verschieden langen Zeiten gezählte Platten sollen ohne Angabe des Zeitunterschiedes nicht mit einander verglichen werden.

Zum Zwecke des Zählens legt man die Gelatineplatte auf einen matten, schwarzen Untergrund und überdeckt sie in einem gewissen Abstande mit einer in Quadratcentimeter getheilten Glasplatte.

Nun zählt man mit Benutzung einer gewöhnlichen Lupe die entwickelten Colonien. Ist die Menge derselben sehr gross, so stellt man ihre Anzahl nur in wenigen Quadratcentimetern der Platte fest und berechnet alsdann aus dem Durchschnitt die Gesammtsumme für die ganze Platte. Bei sehr stark bewachsenen Platten wendet man Zählplatten an, auf welchen einzelne Quadratcentimeter noch in Unterabtheilungen getheilt sind.

Die Summe der Keime wird stets für einen Cubikcentimeter Wasser angegeben.

Schon früher haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Anfertigung der Platten unter Umständen Keime aus der Luft als Verunreinigungen auf dieselben gelangen können; bei ruhigem, vorsichtigem Arbeiten braucht man höchstens auf sechs additionelle Keime pro Cubikcentimeter Wasser zu rechnen.

Für Wasseruntersuchungen eignet sich in manchen Fällen ein von E. von Esmarch angegebenes Verfahren[1]). Esmarch füllt 1 ccm bezw. $^1/_2$ ccm des zu untersuchenden Wassers in ein Reagensröhrchen mit verflüssigter Nährgelatine, verschliesst es mit dem Wattepfropfen und zieht über diesen eine Gummikappe. Das auf diese Weise vor dem Eindringen von Flüssigkeit geschützte Gläschen wird, nachdem vorher Wasser und Gelatine gemischt worden sind, in einer Schüssel mit Eiswasser so lange gedreht, bis die Gelatine in dünner, gleichmässiger Schicht an der Glaswandung erstarrt ist. Die eingesäeten Keime wachsen wie gewöhnlich zu Colonien aus und werden gezählt. Das Zählen lässt sich bequem bewerkstelligen, wenn man die Oberfläche des Röhrchens mittelst Farbstrichen in einzelne Felder theilt, oder wenn man den ebenfalls von Esmarch angegebenen, von Rohrbeck in Berlin gefertigten, mit Lupe versehenen Zählapparat benutzt. Im Hochsommer, wenn die Röhrchen verschickt werden müssen, oder wenn das Auftreten grosser Mengen verflüssigender Colonien in Frage kommt, benutzt

---

1) Zeitschrift für Hygiene, I. Bd., 2. Heft, S. 293.

man statt der Nährgelatine besser die Nähragargallerte, setzt aber, um das lästige Abgleiten des Agars so viel als möglich zu verhüten, einige Tropfen einer concentrirten, sterilisirten und neutralisirten Gummilösung hinzu. Sofern Nährgelatine verwendet wird, räth Esmarch an, den Zusatz von Gelatine zu erhöhen. Das Zählen und Verarbeiten der Colonien ist gleichwohl nicht ganz so einfach und sicher wie bei der Plattenmethode. Das Esmarch'sche Verfahren ist daher hauptsächlich dann zu empfehlen, wenn das zu prüfende Wasser nicht allzureich an Mikroorganismen ist und besonders nur wenige Keime enthält, welche verflüssigende Colonien geben.

Noch ein anderes, von Petri angegebenes Verfahren finde hier Erwähnung. Petri benutzt statt der mit Eis gefüllten Glasglocke, des Nivellirständers, der Glasplatten und der feuchten Kammer flache, 1 bis 1,5 cm hohe gläserne Doppelschalen von 10 bis 15,0 cm Durchmesser. In diese auf gewöhnliche Weise sterilisirten Glasschalen wird die flüssige, mit dem Impfmaterial beschickte Nährgelatine gegossen. Dieselbe erstarrt rasch in gleichmässiger, wenige Millimeter dicker Schicht, welche nur sehr langsam eintrocknet. Noch länger kann man die Gelatine feucht erhalten, wenn man mehrere derartige Schalen unter eine Glasglocke bringt, die mit Wasser benetztes Filtrirpapier enthält. Um die gewachsenen Colonien zu zählen, stellt man die Schale auf einen schwarzen Untergrund und bedeckt sie mit der gewöhnlichen Zählplatte. Bei der geringen Höhe des Schalenrandes lässt sich die Unterschale mit der darin enthaltenen Gelatine auch bequem unter das Mikroskop bringen und dort genau so wie eine Platte untersuchen. Es liegt auf der Hand, dass das angegebene Verfahren in vielen Fällen geeignet ist, die etwas umständliche Plattenmethode zu ersetzen.

Noch praktischer als diese Schalen sind die von Soyka angegebenen Schalen. Dieselben gleichen flachen Uhrgläsern von ungefähr 10 cm Durchmesser.

e) Die Untersuchung der Platten.

Nach Feststellung der Zahl der Colonien erübrigt es, die Art derselben zu studiren. Zu dem Zwecke bringt man die Platte auf den Objecttisch des Mikroskops, welches mit starkem Ocular, schwachem Objectiv und enger Blende ausgestattet ist. Bei dieser — 80- bis 120fachen — Vergrösserung betrachtet man die einzelnen Colonien. Es wird zunächst der Rand beobachtet, ob er in gleichmässiger oder ungleichmässiger Krümmung verläuft, ob davon

strahlenförmige oder gewundene Fortsätze ausgehen, ob er sich wallartig, oder in dünner, membranartiger Form vorschiebt; ferner sind zu berücksichtigen: die Grösse, die Farbe, die Lichtbrechung, die Körnung, der Bau der Colonien, ob sie als mehr oder minder kugelige Massen in oder auf der Gelatine liegen, ob sie ganz flach oder terrassenförmig sind u. s. f. Wenn die Gelatine durch die Mikroorganismen verflüssigt worden ist, so hat man festzustellen, welcher Art die Verflüssigung ist, ob sich dabei ein Geruch entwickelt, ob Bewegung in der Colonie ist u. s. f.

Es kann nicht genug empfohlen werden, die Colonien genau zu studiren, denn sie bieten so viele charakteristische Eigenthümlichkeiten, dass man daraus in manchen Fällen die Art der Organismen besser erkennen kann als aus den gefärbten Präparaten. Wir brauchen, um das darzuthun, nur an den Kommabacillus Koch's, den Erzeuger der asiatischen Cholera, und den von Finkler und Prior gefundenen krummen Bacillus zu erinnern. Es ist nicht leicht, in gefärbten Deckglaspräparaten die beiden Organismen zu unterscheiden, während bei genauer Betrachtung der Colonien ein Irrthum in der Diagnose unmöglich ist. Nach einiger Uebung gelingt es in vielen Fällen, bei 100facher Vergrösserung an dem „Korn“ der Colonie zu erkennen, ob sie aus Kokken, Bacillen, Hefen oder Sarcinen besteht.

Bei der Revision der Platten hat man selbstverständlich in erster Linie sein Augenmerk darauf zu richten, etwaige pathogene Mikroorganismen herauszufinden. Die Merkmale der Colonien derselben sind in den Tabellen, Seite 583, angegeben, die Abbildungen finden sich Tafel IX., der Gang der Untersuchung ist Seite 640 u. 641 erläutert. Sodann sind auch die übrigen Organismenhaufen in Betracht zu ziehen. Die Mannichfaltigkeit derselben ist meistens eine geringere, als man der Anzahl nach erwarten sollte. Von allen irgendwie verdächtigen Colonien sind Proben zu entnehmen und weiter zu bearbeiten.

Früher glaubte man, dass den die Gelatine verflüssigenden Colonien eine besondere Beachtung zu schenken sei. Man hielt die in verflüssigten Colonien vorhandenen Bakterien namentlich für Fäulnisserreger. Diese Annahme hat sich jedoch als unbegründet erwiesen, und haben wir daher die Trennung in „verflüssigende“ und „nicht verflüssigende“ Colonien als eine unnöthige Complication ganz fallen lassen.

f) Die Entnahme der Bakterien aus einer einzelnen Colonie.

Die Entnahme geschieht stets unter Controle des Mikroskops bei 80- bis 120facher Vergrösserung. Man biegt eine feine Platinnadel ungefähr 1 mm von ihrem Ende in einen Winkel von etwa 120°, sterilisirt sie durch Erhitzen und lässt sie erkalten. Die Colonie, von welcher abgeimpft werden soll, wird in die Mitte des Gesichtsfeldes geschoben, die rechte Hand fest aufgestützt und die Spitze der Nadel unter die Mitte des Objectivs gebracht. Nun blickt man durch das Ocular. Sobald die Nadel, wenn auch undeutlich, sichtbar ist, wird sie gesenkt, bis die Spitze derselben deutlich erkennbar dicht über der Colonie schwebt. Dann taucht man die Spitze in die Colonie und hebt sie langsam, senkrecht wieder heraus. Bei grossen Colonien, besonders bei verflüssigenden, berührt man mit der Nadel nicht die Mitte sondern nur eine Stelle des Randes, um möglichst sicher zu sein, jede Verunreinigung der entnommenen Probe auszuschliessen. Hat die Nadel ausser dem zu prüfenden Bacterienhaufen noch eine andere Colonie oder überhaupt irgend einen fremden Gegenstand berührt, so ist sie zu sterilisiren und der Versuch zu wiederholen.

Zu einer solchen Probeentnahme bedarf man zwar einiger Uebung, doch ist die soeben erläuterte Manipulation nicht zu umgehen, wenn eine reine Abimpfung gesichert sein soll.

g) Die weitere Behandlung der entnommenen Keime.

1. Die Anfertigung von gefärbten und nicht gefärbten Präparaten.

Im Allgemeinen empfiehlt es sich, zuerst von den an der Impfnadel haften gebliebenen Bakterien ein Deckglaspräparat zu machen. Zu dem Zwecke bringt man einen sehr kleinen Tropfen Wasser auf ein Deckgläschen und streicht die Nadel darin ab, verreibt, lässt lufttrocken werden, erhitzt, lässt einige Tropfen Farbflüssigkeit wenige Secunden bis mehrere Minuten einwirken, spült ab, bringt das Präparat mit einem Tröpfchen Wasser auf den Objectträger und mikroskopirt. Wir erinnern nochmals daran, dass gefärbte Präparate mit schwachem Ocular, Oelimmersionssystem und unter voller Beleuchtung, also mit Anwendung des Abbe'schen Beleuchtungsapparates, untersucht werden müssen.

Es ist anzurathen, mit verschiedenen Lösungen zu färben, um die grössere oder geringere Affinität des Mikroorganismus zu

dem einen oder anderen Farbstoff herauszufinden. Zur Differentialdiagnose eignet sich in manchen Fällen recht gut die von Gram angegebene Methode. Man lässt das Deckgläschen nach der gewöhnlichen Vorbehandlung 1 bis 3 Minuten auf der Anilingentianaviolettlösung (siehe Seite 602) schwimmen, bringt es alsdann für eine Minute in Jodjodkaliumlösung und schliesslich bis zur Entfärbung in absoluten Alkohol. Einige Bakterien behalten die Farbe bei dieser Behandlung, andere nicht. So verlieren z. B. der Thyphusbacillus und der Cholerabacillus den Farbstoff. Bacillen also, welche in der Colonie und in den auf gewöhnliche Weise gefärbten Präparaten den Typhuserregern gleichen, sind sicher keine Typhusbacillen, wenn sie sich nach der Gram'schen Methode gut färben [1]).

Mit einer anderen Probe der zu prüfenden Colonie wird ein hohlgeschliffener Objectträger beschickt. Man bringt ein linsengrosses Tröpfchen sterilisirter Bouillon auf das Deckgläschen und impft dasselbe mit einer Spur der betreffenden Colonie. Dann umgiebt man den Hohlschliff des Objectträgers mit einer Schicht Vaselin und legt auf diese das Deckgläschen, so zwar, dass in dem dadurch hergestellten abgeschlossenen Hohlraum der Tropfen frei hängt ohne den Rand oder den Boden des Hohlschliffes zu berühren. Der durch das Vaselin bewirkte Verschluss der Zelle muss absolut luftdicht sein, damit das Verdunsten des geimpften Bouillontröpfchens verhindert werde. Den Objectträger bringt man in einen Raum, dessen Temperatur ungefähr 22° beträgt und beobachtet nach einiger Zeit die Entwickelung der Bakterien, ihre Form, Bewegung, Lagerung u. s. f. Die Untersuchung findet statt unter Anwendung eines schwachen Oculars, der Oelimmersion, und unter Einschaltung einer mittelweiten Blende.

Von den Colonien, welche man für pathogen hält, muss man ausserdem eine Stich-, Platten- und Kartoffelcultur anlegen. Ferner empfiehlt es sich, anfänglich alle im Wasser vorkommenden Arten von Mikroorganismen so zu behandeln, theils um die nothwendige Uebung zu erlangen, theils um die gewöhnlich auftretenden Bakterien und ihre Eigenschaften kennen zu lernen.

---

[1]) Die von Gram angegebene Art der Färbung eignet sich vorzüglich, um Bakterien in und zwischen geformten organischen Substanzen zu entdecken, da die letzteren in der Jodjodkaliumlösung die Farbe wieder verlieren, während die meisten bekannten Bakterien sie behalten.

2. Die Stichcultur.

Der Pfropfen eines feste Nährgelatine enthaltenden Röhrchens wird losgedreht, herausgezogen und zwischen Zeige- und Mittelfinger der linken Hand gefasst, so dass der vorher im Röhrchen befindliche Theil frei über die Rückenfläche der Finger hervorragt.

Das Röhrchen selbst wird so zwischen Daumen und Zeigefinger gehalten, dass die Mündung nach unten und zur Hohlhand, das mit Gelatine gefüllte Ende nach oben und zur Handrückenseite gewendet ist. Durch diese Stellung wird verhütet, dass Keime aus der Luft auf die Gelatine fallen. Sodann entnimmt man mit sterilisirter Platinnadel unter dem Mikroskop eine Probe der betreffenden Colonie, sticht die Nadel ungefähr 3 cm tief in die Gelatine ein, zieht sie, ohne den Stichcanal zu erweitern, heraus, schliesst das Röhrchen, etiquettirt und stellt es bei Seite. Ein zweites Röhrchen wird in derselben Weise beschickt.

3. Die Plattencultur.

Man verflüssigt die Nährgelatine, welche in einem Reagensröhrchen enthalten ist, bei 35 bis 40° C., dreht den Pfropfen los, entfernt ihn und nimmt ihn, wie oben beschrieben, zwischen Zeige- und Mittelfinger; das Röhrchen wird so zwischen linken Daumen und Zeigefinger gefasst, dass die Oeffnung zur Hohlhandseite und etwas nach oben, das untere Ende aber zum Handrücken und etwas nach unten gerichtet ist. Dann entnimmt man mit dem Platindraht eine Probe aus der Colonie und impft, indem man die Nadel in der Gelatine an der Wand des Gläschens abreibt. Nachdem man letzteres durch den Wattepfropf wieder geschlossen hat, werden durch langsames Senken und Heben die Bakterien in der Gelatine vertheilt. Da in das Röhrchen unter Umständen viele Tausende von Keimen übertragen werden, muss man mit der Möglichkeit rechnen, dass auf der Platte Colonien in so grosser Anzahl entstehen, dass sie, sehr dicht liegend, sich im Wachsthum behindern und ihre charakteristischen Eigenschaften aus diesem Grunde nicht voll zu entwickeln vermögen.

Hierdurch würde die Erkennung der Artmerkmale in Frage gestellt werden.

Um das zu verhüten, inficirt man von dem ersten Röhrchen ein zweites in folgender Weise:

Man dreht den Pfropfen des bereits inficirten und des zu impfenden Gläschens los, nimmt das inficirte Röhrchen zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, so dass die Oeffnung zur Hohlhand und etwas nach oben, das geschlossene Ende zum Handrücken und etwas nach unten sieht, legt zwischen dieselben Finger und neben das erwähnte Reagensröhrchen das zu impfende Röhrchen, entfernt zuerst den Pfropfen des letzteren und fasst ihn mit Zeige und Mittelfinger der linken Hand, entfernt darauf den Pfropfen des geimpften Gläschens, bringt diesen zwischen den vierten und fünften Finger und überträgt mit der sterilisirten Platinöse einige minimale Tröpfchen aus dem ersten in das zweite Röhrchen, die Oese jedesmal in der Gelatine an der Wand abreibend.

Die Gläschen werden mit den entsprechenden Pfropfen geschlossen und durch Heben und Senken die weniger zahlreichen Keime des zweiten Röhrchens in der Nährgelatine vertheilt.

Man thut immer gut, von dem zweiten Röhrchen noch ein drittes in derselben Weise zu impfen, da auch in dem zweiten Röhrchen noch zu viel Keime enthalten sein können.

Giesst man darauf die Gelatine der drei Röhrchen auf Platten aus, so werden auf einer derselben die Colonien in passender Vertheilung sich finden. Von einer gut entwickelten Colonie wird dann ein Deckgläschenpräparat gefertigt und nachgesehen, ob nur eine und zwar die gewünschte Bakterienart vorhanden ist. Im zutreffenden Falle entnimmt man derselben Colonie eine zweite Probe zu einer Sticheultur und darf nunmehr erwarten, in dieser eine Reincultur des betreffenden Organismus zu haben. Zeigen sich die Colonien nicht charakteristisch oder ergiebt das Deckgläschenpräparat die Anwesenheit verschiedener Bakterien, so muss das Plattenverfahren so lange wiederholt werden, bis die verschiedenen Organismen getrennt, also rein gezüchtet sind.

Sollen die Culturen fortgesetzt werden, so sind sie alle vier bis sechs Wochen in ein neues Röhrchen vermittelst Stich zu übertragen.

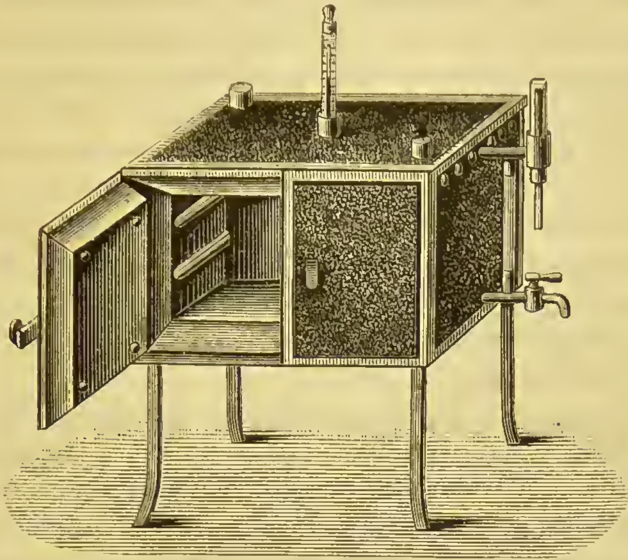
4. Die Cultur auf Agar-Gallerte.

Man fertigt dieselben genau in derselben Weise an wie die Gelatineculturen, benutzt indessen gern flache Schalen anstatt der Platten.

Die Agarculturen legt man hauptsächlich an, um bei Brutwärme zu züchten.

Man bringt dieselben daher in den nebenstehend abgebildeten Thermostaten (Fig. 33), d. i. ein Blechkasten mit Doppel-

Fig. 33.



Brütapparat oder Vegetationskasten.

wandungen, zwischen welchen sich Wasser befindet und dessen Temperatur mittelst eines Thermoregulators constant auf 37⁰ gehalten wird.

5. Die Cultur auf Blutserum.

Es empfiehlt sich, dazu möglichst reines Aussaatmaterial zu verwenden, welches auf der schrägen Fläche so gut als angängig durch Verstreichen vertheilt wird. Die Culturen auf Blutserum hält man ebenfalls gern bei 37⁰ C.

Um verschiedenartige Spaltpilze zu trennen, eignet sich das Blutserum weniger gut als die Gelatine, da man die einzelnen Keime durch das Verstreichen nicht so sicher auseinander bringen kann als durch das Schütteln in der flüssig gemachten Nährgelatine.

6. Die Cultur auf Kartoffeln.

Bei Wasseruntersuchungen liegt nicht selten Veranlassung vor, verdächtige Colonien (Typhus) auf Kartoffeln zu übertragen. Die Zubereitung der Kartoffeln ist Seite 606 beschrieben. Zum Impfen umfasst man mit den in Sublimatlösung gewaschenen Fingern der linken Hand die eine Kartoffelhälfte — die Glocke wird

vorher mit der rechten Hand abgenommen —, bringt mit der Platinnadel das Impfmaterial auf die Mitte der Schnittfläche und verstreicht es mit einem sterilisirten und wieder abgekühlten kleinen Messer, so dass eine Randzone von 1 cm Breite frei bleibt.

Um Kartoffelculturen frei von Verunreinigungen zu halten, ist einige Uebung und grosse Sorgfalt nöthig; man merke sich, dass die rechte Hand die Arbeitshand ist, während die linke, immer sorgfältig mit 1 pro Mille Sublimatlösung befeuchtet, nur zum Anfassen der Kartoffel benutzt werden darf. Jedes Durchschneiden einer Kartoffel erfordert ein unmittelbar vorher sterilisirtes Küchenmesser, jede Impfung einer Kartoffelhälfte ein ebenfalls frisch sterilisirtes, abgekühltes kleines Messer. Die durchschnittenen Kartoffeln sind, um das Auffallen von Keimen aus der Luft zu verhüten, möglichst zugedeckt zu halten.

Die Impfung der kleinen Schälchen mit Kartoffeln geschieht in analoger Weise. Die Impfung der in Röhrchen eingeschlossenen Kartoffeln ist wie die des Blutserums zu handhaben.

Das Wachsthum der Culturen auf den Kartoffeln wird meistens beschleunigt, wenn man die Glocke mit den geimpften Kartoffeln in den Brütapparat (Fig. 33) bringt.

7. Das Thierexperiment.

In der Regel genügen die bei den bisher erläuterten Verfahren hervortretenden Eigenschaften, um die Mikroorganismen zu charakterisiren und zu erkennen, so dass man bei Wasseruntersuchungen nur selten auf das Thierexperiment zurückzugreifen hat. Wir beschränken uns darauf, zwei Methoden der Impfung anzugeben.

1. Die Injection. Man vollzieht sie zweckmässig vermittelst einer Spritze, wie sie von Pravaz angegeben und für Morphiuminjectionen gebräuchlich ist. Die Sterilisirung derselben ist bereits S. 601 besprochen. Der Stempel der Spritze wird nach Löffler's Vorschlag am besten aus Asbestwolle gefertigt, welche durch Erhitzen nicht leidet. Undicht gewordene Stempel sind durch Ansaugen von sterilisirtem Wasser zum Aufquellen zu bringen.

Das Impfmaterial wird in einem sterilisirten Uhrschälchen mit sterilisirtem Wasser verrieben, in die Spritze eingesogen, die Impfstelle der Haare entledigt und mit Sublimatlösung abgewaschen. Nachdem die Canüle bis zu der gewünschten Tiefe vorgestossen ist, spritzt man die Flüssigkeit langsam ein.

2. Die subcutane Impfung. Um diese häufigste Art der Infection auszuführen, werden die Haare an der zu impfenden Stelle kurz abgeschnitten, die Haut mit Sublimatlösung gewaschen und vermittelst sterilisirter Watte abgetrocknet. Alsdann fasst man mit sterilisirter Pincette eine Hautfalte und durchschneidet dieselbe mittelst keimfrei gemachter Scheere. In die so entstandene Wunde schiebt man eine vorher geglühte und wieder abgekühlte starke Platinnadel oder Platinöse ein und bildet durch Trennung des Unterhautgewebes eine Tasche, in welche mit der Platinöse der Impfstoff übertragen wird.

Man führe, um den pathogenen Charakter eines Mikroorganismus festzustellen, zuerst viel Material und, wenn dasselbe tödtet, bei den folgenden Versuchen weniger ein. Als Versuchsthiere eignen sich in erster Linie weisse Mäuse, Meerschweinchen, Kaninchen und Hühner. Die Thiere, welche in Folge der Impfung gestorben sind, werden verbrannt. Auf sorgfältige Desinfection der Abgänge ist zu achten.

D. Die verschiedenen biologischen Untersuchungsmethoden.

1. Bemerkungen zu der vorstehend beschriebenen Koch'schen Methode der Wasseruntersuchung.

Das von Rob. Koch angegebene und von ihm zuerst in Anwendung gebrachte Verfahren, die in einem Wasser enthaltenen Bakterien ihrer Zahl und Art nach durch die Nährgelatinecultur auf Glasplatten zu bestimmen, hat, wie jede derartige Methode, ihre Vorzüge und ihre Fehler.

Man hat der Methode zum Vorwurf gemacht, dass dabei nicht alle Bakterien zum Wachsthum kommen. Es ist zweifellos richtig, dass eine Reihe von Mikroorganismen, darunter auch pathogene, in der auf den Glasplatten befindlichen Gelatine nicht wachsen; die anaërobiotischen Mikroorganismen, sowie diejenigen, welche erst bei Bluttemperatur gedeihen, kommen z. B. unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht zur Entwickelung; auch giebt es eine Anzahl von Bakterien, deren Züchtung auf der gewöhnlichen Nährgelatine überhaupt nicht gelingt. Dieser Mangel ist indessen nicht von grossem Belang; denn die Arten, auf welche es zur Zeit hauptsächlich ankommt, Cholera und Typhus, gedeihen auf dem betreffenden Nährboden vortrefflich; sodann sind die Bakterien, welche nicht darauf fortkommen, wenig zahlreich denjenigen gegenüber, welche in der Gelatine wachsen.

Auch einige andere Fehlerquellen der Koch'schen Methode sollen nicht unerwähnt bleiben. Wenn das Röhrchen mit der geimpften Nährgelatine ausgegossen wird, bleibt immer an den Glaswandungen ein kleiner Theil der Gelatine und der Keime zurück. Die dadurch veranlasste Ungenauigkeit lässt sich verringern, indem man die Gelatine durch Erwärmen auf 30° C. möglichst dünnflüssig macht. v. Malapert sucht den Fehler durch Mischen der Gelatine mit der angegebenen Wassermenge in flachen Schalen zu vermeiden; de Blécourt hat ihn durch Wägen der gefüllten, der entleerten und der reinen Reagenscylinder vermieden. Bei einigermaassen vorsichtigem Arbeiten ist dieser Fehler jedoch nicht erheblich.

Ist ein Wasser sehr keimreich, so kann man nur mit kleinen Bruchtheilen eines Cubikcentimeters arbeiten. Sowohl die Verdünnung als die Entnahme kleiner Mengen schliessen Fehlerquellen ein, welche indessen nur gering sind, wenn man sorgfältig arbeitet und fast capillare Pipetten anwendet, wie Wolffhügel und Riedel sie bei ihren Arbeiten benutzt haben.

Man hat behauptet, die Bakterien befänden sich fortwährend in einem Zustande der Vermehrung und Theilung, häufig treffe man Häufchen, Klümpchen, Zooglöen und Ketten von Bakterien; aus diesen doppelten und vielfachen Wesen entstehe nur je eine Colonie, daher decke sich die Anzahl der Colonien nicht mit der Menge der Keime, letztere sei grösser. Auch dieser Einwand ist bis zu einem gewissen Grade berechtigt.

Was die stete Theilung, bezw. Vermehrung angeht, so erfolgt sie zweifellos; sie ist jedoch vielen Organismen gemeinsam und nur da, wo zwei völlig getrennte Wesen vorhanden sind, dürfen wir bei der Zählung von zwei Individuen reden.

Haufen, Ketten etc. kommen in stark verunreinigten Wässern häufig vor, aber ebenso selten sind sie in gutem Trinkwasser. Wir haben Hunderte von Präparaten des Berliner Leitungswassers durchsucht und in den „frischen“ Tropfen nicht selten zwei an einander liegende Stäbchen oder Doppelkokken, aber niemals Fäden, Zooglöen, Häufchen etc. gefunden. Hatte aber das Wasser 24 Stunden gestanden, so waren Bakterienanhäufungen im „Rückstandstropfen“ häufig.

Wo Bakterienconglomerate in grösserer Zahl vorhanden sind, da dürfte das Wasser so schlecht sein, dass es, wie Eyferth seiner Zeit von einem Theile der Braunschweiger Brunnenwässer behauptete, dem Wasser stagnirender Sümpfe glich; in einem solchen Falle kommt es auf ein Mehr oder Weniger von Colonien kaum an.

Der aus dem Zusammenkleben der Bakterien sich ergebende Fehler lässt sich ausserdem durch kräftiges Schütteln des zu untersuchenden Wassers verringern, jedoch ist er nicht ganz zu vermeiden und haftet allen bis jetzt bekannten bakteriologischen Wasseruntersuchungsmethoden an.

Die angegebenen Mängel beeinträchtigen den Werth des Verfahrens überhaupt nur wenig; denn bei geringer Bakterienzahl sind sie gleichfalls gering und bei grosser verlieren sie an Bedeutung. Streng genommen sollte man aber nicht sagen, in einem Wasser sind so und so viel Bakterien enthalten, sondern es sind aus einem Cubikcentimeter des untersuchten Wassers so und so viel Bakterien zur Entwickelung gekommen; gleichwohl wird häufig der erstere Ausdruck statt des zweiten gebraucht.

Enthält ein Wasser viele die Gelatine verflüssigende Spaltpilze, so benutzt man besser die Agargallerte.

Lästig ist bei sehr geringem Gehalt eines Wassers an Mikroorganismen das Hineingerathen fremder Keime.

Bei der von v. Esmarch angegebenen Rollröhrchenmethode wird dieser Fehler nahezu vollständig vermieden.

Alle die erwähnten Nachtheile verschwinden jedoch gegenüber dem einen grossen Vorzuge, welchen nur das Koch'sche Verfahren gewährt, nämlich der Möglichkeit, die hauptsächlich und in erster Linie interessirenden pathogenen Keime rasch und bestimmt erkennen zu können.

Die Koch'sche Methode, welche durch Einfachheit und Handlichkeit der Manipulation ausgezeichnet ist, gestattet ferner leichter als andere Verfahren, in kurzer Zeit die Keimzahl und die Art der Bakterien genau zu bestimmen.

Um dem Leser zu ermöglichen, sich über diese Verhältnisse ein eigenes Urtheil zu bilden, lassen wir eine kurze Beschreibung der übrigen bakteriologischen Wasseruntersuchungsmethoden folgen, welche wir jedoch so weit ausdehnen, dass Jeder eine Nachprüfung und einen Vergleich dieser Methoden mit dem Koch'schen Verfahren anstellen kann.

2. Die ältere Methode von R. Koch.

R. Koch hat seine ersten Untersuchungen in der Weise ausgeführt, dass er eine bestimmte Wassermenge in ein Röhrchen mit verflüssigter Gelatine brachte, durch Schütteln mischte und das Gemisch erstarren liess. Auf diese Weise kommen die Keime auch zur Entwickelung, indessen nicht in so grosser

Zahl als beim Ausgiessen auf Platten. Der untere Theil des Röhrchens enthält am wenigsten Colonien, dieselben bleiben ausserdem meistens klein; in dem oberen Theil der Gelatine sind die Colonien zahlreicher und grösser. Ferner lässt sich bei dieser Untersuchungsmethode die Art der Mikroorganismen schwer feststellen, und das genaue Zählen derselben ist, besonders wenn Gasentwickelung auftritt, nicht leicht. Finden sich verflüssigende Bakterien in grösserer Anzahl in dem Wasser, so ist der obere Theil der Nährgelatine in kürzester Zeit zerlaufen und die Zählung nicht mehr möglich.

Diese ursprüngliche Methode, welche in grösserer Ausdehnung nur von Angus Smith angewendet worden ist, hat man zur Zeit ganz verlassen. Wünscht man einen ungefähren Anhalt zur Beurtheilung des Keimgehalts eines Wassers zu erhalten, so ist eine Cultur im „Rollröhrchen“ schnell gemacht; bei Untersuchungen, welche auf genaue Resultate abzielen, wird zweckmässiger das Plattenverfahren in Anwendung gebracht.

3. Die Methode von Miquel.

Einen anderen Weg als R. Koch hat Miquel bei der bakteriologischen Wasseruntersuchung eingeschlagen [1]).

Wenn man keimhaltiges Wasser mit keimfreiem verdünnt, so muss man endlich dahin kommen, dass in einer bestimmten Flüssigkeitsmenge, z. B. 2 ccm, höchstens ein Keim enthalten ist. Bringt man nun unter den nöthigen Cautelen in Kölbchen mit sterilisirter Bouillon je 1 ccm der Impfflüssigkeit, so trübt sich in Folge der Bakterienentwickelung die Flüssigkeit nur in denjenigen Kölbchen, in welche mit der Impfflüssigkeit ein Mikroorganismus eingeführt worden ist; der Inhalt der übrigen Kölbchen bleibt klar. Aus der Anzahl der zur Verwendung gekommenen und der klar gebliebenen Kölbchen lässt sich die im Cubikcentimeter des untersuchten Wassers befindliche Bakterienzahl berechnen. Dieses ist das Princip der Miquel'schen Methode, deren Technik Hermann Fol [2]) in ungefähr folgender Weise beschreibt:

1 kg mageres Ochsenfleisch wird fünf Stunden lang in 4 l Wasser gekocht. Die erkaltete Bouillon wird filtrirt und am folgen-

---

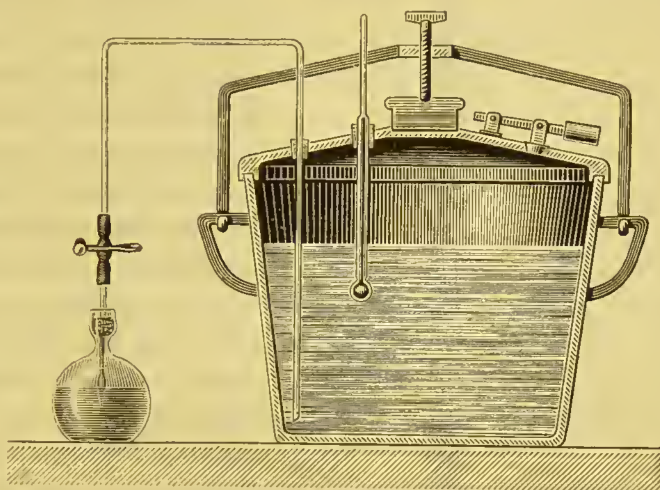
[1]) Des eaux de la Vanne et de la Seine. Annuaire de l'Observatoire de Montsouris pour l'an 1880, p. 493.

[2]) Nouvelle méthode pour le transvasage de bouillons stérilisés et le dosage des germes vivants contenus dans l'eau. Archives des sciences physiques et naturelles de Genève. Juin 1884, p. 557.

den Tage im Papin'schen Topf bei 110⁰ nochmals gekocht, darauf wird der feine Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat wiederum 5 bis 6 Stunden auf 110⁰ erhitzt.

Der Deckel des Topfes, siehe Fig. 34, trägt ausser dem Thermometer eine zweimal rechtwinkelig gebogene Metallröhre. An dem freien Ende derselben ist ein dickes Gummirohr mit Quetschhahn und eine seitlich offene mit Spitze versehene Canüle (Troicart, Giftzahn) befestigt. Zur Aufnahme der fertigen, sterilen Bouillon dienen sterilisirte Glasballons mit in der Mitte etwas verjüngtem Halse.

Fig. 34.



Oberhalb dieser Verengerung liegt ein Asbestpfropf. Aus diesen Glaskolben von etwa 250 ccm Inhalt füllt man später je 10 bis 15 ccm Bouillon in die eigentlichen Versuchskölbchen oder in sterilisirte Reagensröhrchen.

Das Einfüllen der Nährlösung geschieht in folgender Weise: Nachdem die Kolben vorbereitet sind und die Bouillon im Papin'schen Topfe kocht, wird die Winkelröhre vorgezogen, so dass ihr in dem Topfe befindliches Ende über der Flüssigkeit steht. Sobald der Quetschhahn geöffnet ist, strömt der Dampf mit grosser Gewalt durch das enge Rohr. Nach zehn Minuten kann man letzteres als keimfrei erachten, besonders wenn man das Metallrohr von aussen durch einen Bunsenbrenner noch stärker erhitzt und das Kautschukröhrchen vorher in Ozonwasser gelegt hat. Darauf wird der Quetschhahn geschlossen, die Spitze der Canüle in sterilisirte Watte gesteckt und das untere Ende des Rohres wiederum bis dicht über den Boden des Topfes zurückgeschoben.

Durchsticht man alsdann mit der Canüle den Pfropfen eines Recipienten von 250 ccm Inhalt und öffnet den Hahn, so steigt

die Bouillon in den Kolben über. Ist derselbe bis zur Marke gefüllt, so wird der Hahn geschlossen, der Kolben entfernt und sofort ein neuer gefüllt, bis die Bouillon abgefüllt ist. Die so präparirten Gefässe stellt man vier Wochen lang in den Brütschrank. Das Klarbleiben der Flüssigkeit zeigt Keimfreiheit an.

Fig. 35.



Soll ein Wasser untersucht werden, so muss man zuerst durch Vorversuche den ungefähren Keimgehalt desselben bestimmen; dann verdünnt man, wenn erforderlich, durch Zusatz von sterilisirtem Wasser oder Bouillon. Darauf wird von dem ursprünglichen Wasser oder von der Mischung eine geringe Menge entnommen. Hierzu dient ein Glasrohr, welches viermal rechtwinkelig in derselben Ebene gebogen ist, wie der Griff eines Drillbohrers, Fig. 35. Das eine Ende schliesst ein Asbestpfropfen, das andere ist zu einer feinen Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Man bricht die Spitze in dem zu untersuchenden Wasser ab und zieht vermittelst Ansaugens die Flüssigkeit in die Winkelröhre hinein. Durch die Biegungen wird ein Benetzen des Pfropfes vermieden. Von dem zu untersuchenden Wasser setzt man 1 bis 2 Zehntel eines Cubikcentimeters zu 99,9 bezw. 99,8 ccm Bouillon, welche sich in einer graduirten Glasröhre befinden. Die Mischung ge-

schicht durch Auf- und Niederbewegen. Die Röhre ist mit einer scharfen, seitlich offenen Canüle, welche dem Giftzahn einer Morphiumspritze ähnlich ist, versehen. Dieselbe wird durch den Pfropfen eines sterilisirten Versuchskölbchens oder Reagensglases gestossen. Man öffnet alsdann den Hahn und lässt 10 ccm der Flüssigkeit einlaufen. Auf diese Weise lassen sich direct hinter einander aus einem Glasrohre zehn kleine Kolben füllen. Die gefüllten Gläschen, von denen man nicht weniger als 25 herstellt, werden in den Brütschrank gesetzt und täglich revidirt. Selten tritt noch nach dem vierzehnten Tage eine Trübung ein; die Gefässe bleiben gleichwohl mindestens vier Wochen in dem Apparat. Durch die mikroskopische Prüfung wird festgestellt, ob eine etwaige Trübung thatsächlich von Mikroorganismen herrührt.

Um das erwähnte graduirte Glasrohr zu sterilisiren, bedient man sich nach Fol sehr heisser Wasserdämpfe, welche man $1/2$ Stunde lang mit grosser Gewalt hindurchstreichen lässt. Soll das auf diese Weise sterilisirte Rohr gefüllt werden, so schliesst man zuerst den unteren und darauf sofort auch den oberen Quetschhahn; es condensiren sich die Wasserdämpfe und im Inneren des Rohres bildet sich ein Vacuum. Alsdann durchsticht man mit dem Troicart den Pfropfen eines bouillonhaltigen Ballons und führt die Nadel in die Flüssigkeit ein. Oeffnet man danach den unteren Quetschhahn, so steigt die Bouillon in die evacuirte Röhre.

Die Menge der in einem Wasser enthaltenen Keime berechnet sich nach der Anzahl der klar gebliebenen und trübe gewordenen Kölbchen. Zwei Beispiele, welche wir den „Recherches sur le nombre des germes vivants par Fol et Dunant“ entnommen haben, führen wir zur weiteren Erläuterung an:

Nummer	Datum der Entnahme	Wasser entnommen aus:	Wassermenge in jedem Kölbchen in Cubikcentimetern	Zahl der Ballons			Datum des Resultats	Unter 100 Ballons waren		Zahl der Keime im Cubikcentimeter
				total	klar geblieben	getrübt		klar	getrübt	
I.	16. April	dem Genfer See	0,01	30	25	5	13. Mai	83	17	17
II.	26. Mai	einem laufenden Brunnen	0,008	25	14	11	21. Juni	56	44	55

ad Nr. I. $30 : 25 = 100 : x$,

$x = 83$, d. h. von 100 Kolben blieben 83 steril und 17 enthielten Keime.

100 Kolben enthielten $100 \times 0{,}01 = 1$ ccm des zu untersuchenden Wassers; in 100 Kolben, oder in 1 ccm befanden sich also 17 Keime.

ad Nr. II. $25 : 14 = 100 : x$,

$x = 56$; d. h. von 100 Kolben enthielten 56 keinen, 44 je einen Keim (gleichmässige Vertheilung der Bakterien vorausgesetzt). Jeder Kolben fasst 0,008 ccm; 100 Kolben somit 0,8 ccm des untersuchten Wassers; in 0,8 ccm Wasser sind 44, in 1,0 ccm also 55 Keime enthalten.

Die Methode ist gut erdacht und sorgfältig durchgeführt. Es gelingt zweifellos nach einiger Uebung, bei dem Arbeiten Verunreinigungen auszuschliessen. Die Art und Weise der Untersuchung ist jedoch recht umständlich, so dass diese Methode im Allgemeinen wenig in Anwendung gezogen wird.

Aus Controlversuchen von Bolton[1]) und von Maschek[2]) erhellt, dass die nach der Methode von Miquel-Fol gewonnenen Resultate und die Ergebnisse der Plattenmethode in einigen Fällen annähernd übereinstimmen, in anderen aber von einander abweichen[3]).

Bolton fand z. B. in

1 ccm	nach der Plattenmethode	nach der Kölbchenmethode
Brunnenwasser	80 000	180 000
Auschwemmung von *Bac. erythrosp.* . . .	140 000	148 000
Leitungswasser	3 500	1 485
Aufschwemmung von *Microc. aequatilis* . .	408 000	232 000

1) l. c. p. 88.

2) l. c. p. 26.

3) Miquel fand in einer grösseren Versuchsreihe, dass seine Methode höhere Zahlen ergab als die Plattenmethode. (Während der Drucklegung erschienen: Ann. de l'Observ. de Montsouris, 1888, p. 505.)

Maschek fand in

1 ccm	nach der Platten-methode	nach der Kölbchen-methode
Quellwasser	276	210
Brunnenwasser	476	380
Nutzwasser	6 340	3 600
Egerwasser	5 850	4 200
Elbewasser	10 860	8 600
Bielawasser	13 700	18 600

Sind alle Kölbchen getrübt, was bei unbekannten Wässern häufig eintreten dürfte, so lässt sich entsprechend der zur Verwendung gekommenen Menge des Wassers nur eine Minimalzahl von darin enthaltenen Keimen angeben. Ist z. B. 0,01 ccm Wasser in jedes einzelne Kölbchen eingefüllt worden und sind alle 25 Kölbchen trübe, so finden sich im Cubikcentimeter des geprüften Wassers mindestens 100 Keime; es können aber auch 1000 und mehr darin enthalten sein. Ferner setzt die Methode eine sehr gleichmässige Vertheilung der Mikroorganismen voraus, welche Voraussetzung jedoch nach Meade Bolton's Angabe nicht zutrifft.

Jeder so entstandene Fehler fällt bei der geringen Anzahl der zur Verwendung kommenden Gefässe stark ins Gewicht. Bolton sagt: „Waren z. B. von 25 Röhrchen 20 getrübt, waren aber factisch in jene trüben Röhrchen insgesammt nicht 20, sondern 25 Keime gelangt, so resultirt daraus ein Fehler von 20 Procent." Ebenfalls schliessen die starken Verdünnungen Fehlerquellen ein, da es sich viel leichter ereignen kann, dass eine kleine Probe eine von der Norm abweichende Zahl von Organismen birgt, wie eine grosse.

Eine andere, schwerer wiegende Unvollkommenheit der obigen Methode liegt in der Länge der Zeit, welche verstreicht, bis ein Resultat erhalten wird. Wenn zwischen Fragestellung und Antwort vier Wochen vergehen, so ist das eine für hygienische Maassnahmen viel zu lange Frist.

Der grösste Nachtheil des Miquel-Fol'schen Verfahrens besteht aber darin, dass es schwer gelingt, mittelst desselben specifische Keime zu entdecken, sofern letztere nicht sehr zahlreich sind. Es würde ein grosser Zufall sein, wenn aus einem Wasser, welches

nur wenige Cholerakeime unter vielen anderen Mikroorganismen enthielte, gerade ein Cholerakeim in eines der zur Untersuchung verwendeten 25 Kölbchen geriethe und somit erkannt würde, während bei Anwendung des Plattenverfahrens ein Cholerabacillus zwischen vielen Hunderten anderer Keime mit Sicherheit aufgefunden werden kann.

4. Die neuere Methode von Miquel, ausgeführt mit Nährpapier.

Miquel[1]) berichtet noch über ein anderes Verfahren der Untersuchung auf Mikroorganismen. Er digerirt in einem Liter Nährbouillon 25 bis 30 g *Fucus crispus*, filtrirt durch Zeug, bis die Flüssigkeit klar abläuft, und giesst das Filtrat auf graues oder schwarzes Papier, auf welchem er es gleichmässig in einer Dicke von 2 bis 3 mm vertheilt. Nach dem Erstarren wird auch die Rückseite des Papiers in derselben Weise behandelt, worauf man das präparirte Papier bei 30 bis 40° trocknet und in trockenen Gefässen bis zum Gebrauche aufhebt. Diese Gallerte verflüssigt sich, nach Miquel's Angabe, erst bei 55 bis 60°, lässt sich, ohne zu reissen oder uneben zu werden, bei niederer Temperatur trocknen, erträgt im Papin'schen Topf eine Sterilisation bei 110° ohne abzufliessen, quillt aber dabei zu der ursprünglichen Dicke auf. Das Aufquellen soll ebenfalls eintreten, wenn Wasser auf die Masse gelangt.

Zum Gebrauche wird das Nährpapier durch Wasserdämpfe von 110° sterilisirt und zum Aufquellen gebracht. Man hängt darauf ein Stück von etwa 1 qdm Fläche an einem Platindraht in ein mit Fuss versehenes, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossenes, cylindrisches Glas. Am Boden desselben befindet sich ein mit Wasser getränktes Schwämmchen, welches durch seine Wasserabgabe das Eintrocknen der Gallerte verhindert. Das so beschickte Gefäss wird gewogen und das Gewicht notirt. Dann taucht man das Nährpapier für eine bis zwei Minuten in das zu untersuchende Wasser und bringt es in den Cylinder zurück. Durch nochmaliges Wägen wird die Menge des von der Gallerte aufgenommenen Wassers bestimmt, welche für 1 qdm Fläche ungefähr 2 g beträgt. In dem mit Feuchtigkeit gesättigten Glase wachsen die aus dem der Untersuchung unterworfenen Wasser stammenden Mikroorganismen auf der Nährschicht des Papieres aus; die

[1]) Semaine médicale, 6. Novembre 1884. Des variations horaires des bactéries.

entstandenen Colonien werden gezählt. Will man die Culturen conserviren, so trocknet man sie rasch bei 40⁰, überzieht die Gallerte mit einer Gummilösung und hebt sie in trockenem Raume auf. Späteres Anfeuchten soll die Colonien wieder deutlich zu Tage treten lassen.

Miquel verzichtet durch die Anwendung des Papieres von vornherein auf die äusserst werthvolle Durchsichtigkeit. Bei durchfallendem Lichte lässt sich ein derartiges Papier nicht prüfen, die Art der Colonien also nur schwer bestimmen. Ferner dürfte die Zahl der gefundenen Keime nicht im Verhältniss zu der im Wasser wirklich vorhandenen Menge von Mikroorganismen stehen; denn es ist durchaus nicht erwiesen, dass bei dem einfachen Eintauchen der Platte in das zu prüfende Wasser die darin vorhandenen Bakterien mit in die Gallerte übergehen bezw. an deren Oberfläche haften bleiben.

Ob die Methode weiter entwickelt und von anderer Seite nachgeprüft worden ist, konnten wir nicht in Erfahrung bringen.

Die von uns angestellten vergleichenden Versuche haben nicht so günstige Resultate ergeben, wie Miquel sie erhalten hat. Das Trocknen gelang schwer und dauerte zwei Tage. Im Papin'schen Topfe ist die von uns nach den Vorschriften Miquel's bereitete Gallerte zum Theil abgelaufen, zum Theil schlecht gequollen. Brachten wir Wasser auf dieselbe, so blieb es längere Zeit stehen, ohne in die Gallerte einzudringen. Die Quellung ist überhaupt ungleichmässig, weil ein Theil der Flüssigkeit in das Papier hineinzieht. Die Keimzahl auf der dem Papier anhaftenden Gallerte war eine erheblich geringere, als sie nach den Ergebnissen des Koch'schen Verfahrens hätte sein sollen. Die Bakterien waren ferner ungleichmässig vertheilt.

In der zur Zeit vorliegenden Form kann daher die zuletzt beschriebene Methode von Miquel nicht empfohlen werden. Der derselben zu Grunde liegende Gedanke verdient indessen Beachtung. Es wird voraussichtlich gelingen, eine für bakteriologische Untersuchungen geeignete Nährgallerte aufzufinden, welche auf Glasplatten eintrocknet und beim Befeuchten wieder aufquillt. Man könnte sich dann eine Anzahl Platten präpariren und hätte dieselben im Bedarfsfalle nur anzufeuchten. Das bakteriologische Arbeiten ausserhalb des Laboratoriums würde dadurch wesentlich erleichtert werden.

Gang der Unter[suchung bei Verdacht auf]
Cholera.

I. Tag: Anfertigung einer Reihe von Gelatineplatten mit verschiedenen Menge[n] Wassers; Aufheben der Platten in einem Raume, dessen Temperatu[r] ungefähr 20° C. beträgt.

II. bezw. III. Tag: Erste Revision der Culturen schon nach 36 Stunden. Sin[d] bereits verdächtige Colonien zu erkennen, so hat man dieselben, wi[e] folgt, zu untersuchen; anderen Falles abermalige Revision 12 Stunde[n] später. — Aus einigen der verdächtigen Colonien sind Deckgläsche[n]präparate anzufertigen und zu färben; ferner sind einige (ca. 4) Culture[n] in hohlen Objectträgern anzusetzen (s. S. 624), je eine Stichcultu[r] (s. S. 625) und je drei Gelatineplattenculturen (s. S. 625) (zw[ei] davon sind die sog. Verdünnungen) herzustellen.

Die Culturen müssen bei einer möglichst gleichmässigen Temperatu[r] von circa 20° aufbewahrt werden.

Nur in der warmen Jahreszeit lohnt es, die verdächtigen Colonie[n] auf Kartoffeln zu übertragen.

III. bezw. IV. Tag: a) Revision der Gelatineplatten vom ersten Tage. Betrachtung de[r] verdächtigen Colonien. Anfertigen von Präparaten und Cul[turen], wie am Tage vorher.

b) Revision der vor 24 Stunden in hohlen Objectträgern angesetzte[n] Culturen. Besonders zu beachten sind: die eigenthümlich tan[zende] Bewegung (Mückenschwarm) der Cholerabacillen, die ge[krümmte] Form derselben, welche an den festgetrockneten Exem[plaren] des Randes des Bouillontropfens deutlich hervortritt, und die Spirillenbildung.

c) Aus dem Tropfen desjenigen hohlen Objectträgers, welcher di[e] erwähnten Eigenschaften am klarsten zeigt, werden eine Stich[cultur], sowie drei Platten- und zwei Objectträgerculturen her[gestellt]; der Rest des hängenden Tropfens wird zur Anfertigung von Deckgläschenpräparaten benutzt.

IV. bezw. V. Tag: a) Abermalige Revision der Gelatineplatten vom ersten Tage; etwaig[e] Choleracolonien auf denselben sind jetzt schon tief eingesunken.

b) Revision der Stich- und Plattenculturen, welche am II. bezw. III. Tage hergestellt worden sind.

c) Revision der Stich- und Plattenculturen, welche am III. bezw. IV. Tage angesetzt wurden.

d) Revision der hohlen Objectträger und der Culturen von dem hohlen Objectträger des vorigen Tages.

Wir haben den Gang der Untersuchung bei Verdacht auf Cholera hier ganz ausführlich gegeben, um auch in denjenigen Fällen, in welchen die Cholerabacillen nur sehr vereinzelt oder mit vielen anderen untermischt vorkommen, wo also die Untersuchung schwierig ist, das Auffinden der Cholerabacillen thunlichst zu ermöglichen. In günstigeren Fällen dürfte die Untersuchung einfacher sein, so dass schon am dritten oder vierten Tage ein definitives Urtheil abgegeben werden kann.

Man stelle aber niemals die Diagnose aus einem einzelnen Befund, sondern nur aus der Summe der erhaltenen Resultate. Das gefärbte Präparat muss die gekrümmten Bacillen aufweisen, der hohle Objectträger das besprochene Bild zeigen, die Stichcultur so sein, wie in der Tabelle Seite 583 beschrieben ist, und die Colonie die der Cholera eigenthümliche Form, Farbe und Gestalt haben. Bemerkt sei, dass die Kommabacillen aus Gelatinecultur kürzer und dicker erscheinen als die aus Bouilloncultur.

ichung bei Verdacht auf
Typhus.

I. Tag: Anfertigung einer Reihe von Gelatineplatten mit verschiedenen Mengen Wassers.

I. Tag: Betrachtung der Platten, ob nicht zu viel verflüssigende Colonien sich finden. Event. Einbringen von Kaliumpermanganat in die verflüssigenden, ausgetupften Colonien.

I. Tag: Dasselbe. Im Bedarfsfalle Ansetzen neuer Platten mit Agargallerte.

V. Tag: Revision der Platten. Anfertigung von Deckglaspräparaten aus den verdächtigen Colonien.

Die Präparate sind zu färben mit Methylenblau, Carbolfuchsin und nach der Methode von Gram.

Anfertigung und Beobachtung von Culturen im hohlen Objectträger.

Diejenigen verdächtigen Colonien, welche die in der Tabelle, Seite 583, angegebenen Merkmale zeigen und deren Bacillen in Grösse und Gestalt den Typhusbacillen entsprechen, sich nur mässig mit Methylenblau, gut mit Carbolfuchsin, gar nicht nach Gram färben und im hohlen Objectträger eine selbstständige, wenn auch nicht sehr lebhafte Bewegung haben, werden auf Kartoffeln verimpft und auf Platten übertragen. Die inficirten Kartoffeln sind des rascheren Wachsthums wegen, wenn angängig, in den Brütapparat bezw. an einen Ort mit einer Temperatur zwischen 30 und 40° C. zu stellen.

bezw. VI. Tag: Revision der Kartoffeln. Ergiebt sich, dass die mattglänzende, harte Decke auf den Kartoffeln aus Bacillen besteht, welche sich gegen Farbstoffe, wie vorhin angegeben, verhalten, so darf man vorläufig, bis wir noch bessere Kennzeichen haben, die Diagnose auf Typhusbacillen stellen und die Untersuchung nach Anlegung einer Reincultur aus den Platten als abgeschlossen betrachten. Im anderen Falle müssen die ursprünglichen Platten revidirt und muss das Verfahren neu aufgenommen werden.

Schema für die Eintragung der Resultate der mikroskopischen und bakteriologischen Wasseruntersuchung.

Laufende Nummer	Bezeichnung des Wassers nach Ursprung und Entnahmestelle	Tag und Stunde der		Mikroskopische Untersuchung				Untersuchung auf entwickelungsfähige Keime					Bemerkungen
				des frischen Tropfens im		des Rückstandstropfens, nachdem das Wasser .... Stunden gestanden hat im		Zeit von der Herstellung der Gelatineplatten bis zur Zählung in Tagen u. Stunden	Lufttemperatur des Raumes, wo die Platten standen	Colonienzahl im Cubikcentimeter		Angaben über die Art der gefundenen Mikroorganismen	
		Entnahme	Untersuchung	gefärbten Deckglaspräparat	(hohlen Objectträger)	hohlen Objectträger	(gefärbten Deckglaspräparat)			Patte I	Platte II		

III.

DIE BEURTHEILUNG

DER

CHEMISCHEN UND MIKROSKOPISCH-BAKTERIOLOGISCHEN BEFUNDE.

I.

Anforderungen, welche an Genusswässer, d. h. die zum Trinken und zur Bereitung von Speisen dienenden Wässer zu stellen sind.

Das Wasser ist das allgemeinste Nahrungsmittel. Eine gute Beschaffenheit der diesem Zwecke dienenden Wässer ist daher von höchster Bedeutung. Wie bei anderen Nahrungsmitteln so ist auch beim Wasser die gute Beschaffenheit in erster Linie von seiner Reinheit abhängig. Als rein dürfen wir aber alle diejenigen Wässer betrachten, welche während ihres natürlichen Kreislaufes weder einer verunreinigten Atmosphäre, noch einem mit menschlichen, thierischen oder pflanzlichen Ueberresten sowie Organismen erheblich verunreinigten Erdboden begegnet sind und dem entsprechend nur geringe Mengen löslicher Verbindungen und lebender sowie unbelebter schwebender Bestandtheile aufgenommen haben.

Es ist eine im Laufe von Jahrtausenden immer von Neuem gemachte Erfahrung, dass die im obigen Sinne reinen Wässer das Wohlbefinden der Menschen wesentlich fördern. Die zur Herbeischaffung reinen Wassers unternommenen bewunderungswerthen Bauten des Alterthums legen von der frühzeitigen und klaren Erkenntniss dieses Sachverhalts ein beredtes Zeugniss ab.

Auch leistet uns die Reinheit des Wassers für die völlige Unschädlichkeit desselben die sicherste Gewähr. Diese Thatsache verdient um so mehr Beachtung, als zur Zeit noch nicht alle Ursachen, durch welche eine ungünstige, bezw. schädliche Wirkung verunreinigten Wassers bedingt sein kann, ausreichend klar gestellt sind.

Zur Verwendung als Trinkwasser sowie für die Bereitung von Speisen stehen nun nicht immer an Ort und Stelle Wässer zur Verfügung, welche während ihres Kreislaufes vor Verunreinigungen gänzlich bewahrt geblieben sind, und die Herbeischaffung

solcher Wässer aus der Umgegend bietet oft grosse, ja zuweilen unüberwindliche Schwierigkeiten dar.

Da die Bestandtheile, welche das Wasser aus einer verunreinigten Atmosphäre oder einem verunreinigten Erdboden aufnimmt, keineswegs ausnahmslos und gleichartig seine Verwendbarkeit für Genusszwecke beeinträchtigen, so liegt allerdings kein Grund vor, Wässer, welche bezüglich ihrer Reinheit den aus der obigen Definition sich ergebenden Anforderungen nicht ganz entsprechen, von vornherein als Genusswässer völlig auszuschliessen. Vielmehr ist über die Zulässigkeit eines verunreinigten Wassers für Genusszwecke erst nach Feststellung der Natur der vorhandenen Verunreinigungen ein Urtheil zu fällen.

Es ist selbstverständlich, dass als Genusswässer alle diejenigen Wässer streng zu verwerfen sind, in welchen schädliche Bestandtheile, und zwar krankheiterzeugende Organismen, bezw. Mikroorganismen oder schädliche chemische Substanzen, gefunden werden. Als letztere kommen nicht nur ausgesprochene Gifte sondern auch Verbindungen in Frage, die erst bei anhaltendem Gebrauch des dieselben führenden Wassers Störungen im menschlichen Organismus hervorrufen. Leider sind unsere Kenntnisse der schädlichen Bestandtheile verunreinigter Wässer, wie wir schon einmal bemerkt haben, noch keineswegs abgeschlossen; das gilt namentlich von den Substanzen, welche nachtheilige Wirkungen erst ausüben, wenn sie regelmässig genossen werden; auch bietet der Nachweis der bekannten schädlichen Bestandtheile in einzelnen Fällen grosse Schwierigkeiten dar und lässt sich zuweilen überhaupt nicht sicher führen. Wohl aber ergeben sich aus einer sorgfältigen Wasseruntersuchung meist zuverlässige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Frage, ob die Verunreinigung eines Wassers mit schädlichen Bestandtheilen ausgeschlossen, möglich oder wahrscheinlich ist. Wenn durch die Untersuchung diese Möglichkeit, bezw. Wahrscheinlichkeit erwiesen wird, so hat man die betreffenden Wässer vom Gebrauch zum Trinken und zur Bereitung von Speisen thunlichst auszuschliessen.

Bei der Beurtheilung der Verwendbarkeit eines Wassers für Genusszwecke stützt man sich zur Zeit auf die Resultate, welche man:

1. bei der Prüfung der örtlichen Verhältnisse der Entnahmestelle,
2. bei der Prüfung der physikalischen Eigenschaften (Geschmack, Geruch, Klarheit, Farbe und Temperatur),
3. bei der chemischen Analyse,

4. bei der mikroskopischen Untersuchung der schwebenden Bestandtheile, und

5. bei der biologischen Untersuchung der vorhandenen Mikroorganismen erhält.

Auf jedem dieser Wege gelangt man zu besonderen Aufschlüssen, welche für die Beurtheilung der Verwendbarkeit eines Wassers zu Genusszwecken von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Je nach der Auskunft, auf welche es in einem gegebenen Falle ankommt, wird man das Hauptgewicht auf die Verfolgung der einen oder anderen Richtung legen.

Handelt es sich z. B. darum, Aufschluss darüber zu erhalten, ob ein Wasser krankheiterzeugende Mikroorganismen enthält oder ob die Anwesenheit derselben in dem Wasser wahrscheinlich ist, so wird man dasselbe in erster Linie der mikroskopischen und biologischen Untersuchung unterwerfen; man wird dagegen zu der chemischen Analyse seine Zuflucht nehmen, wenn beispielsweise zu ermitteln ist, ob schädliche Verbindungen oder Substanzen, welche beim Kochen nachtheilig auf die Speisen einwirken, in das der Untersuchung unterworfene Wasser übergegangen sind, bezw. wahrscheinlich in dasselbe übergehen.

Wenn aber im Allgemeinen festzustellen ist, ob ein Wasser sich für Genusszwecke eignet, so hat man das Urtheil auf die Gesammtheit der auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate zu stützen.

Auch darf man sich nicht verhehlen, dass die gestellten Fragen auf Grund der ausgeführten Wasseruntersuchung nur in vereinzelten Fällen scharf zu beantworten sind, dass wir uns in den meisten Fällen mit der Constatirung von Möglichkeiten, bezw. Wahrscheinlichkeiten begnügen müssen und dass dabei jeder Anhaltspunkt, auf welchem Wege er sich auch ergeben habe, von Werth ist.

Nichts ist daher müssiger als ein Streit darüber, ob dem einen oder anderen Wege bei der Wasseruntersuchung allgemein der Vorzug gebührt.

Wir werden im Folgenden die nach den verschiedenen Richtungen an ein gutes Genusswasser zu stellenden besonderen Anforderungen erörtern und versuchen, die Bedeutung einer jeden einzelnen, sowie etwaige Beziehungen der einen zu den anderen möglichst klar zu legen. Wir hoffen dadurch die Entscheidung über die Frage zu erleichtern, auf welche dieser Anforderungen man am ersten Verzicht leisten kann, wenn es sich um die Zulassung eines denselben nicht ganz entsprechenden Wassers für Genusszwecke handelt.

I. Oertliche Verhältnisse der Entnahmestelle.

Anforderung: Die örtlichen Verhältnisse müssen eine annähernd gleichmässige Beschaffenheit des Wassers, welches an einer bestimmten Stelle für Genusszwecke entnommen wird, dauernd gewährleisten und zufällige Verunreinigungen des Wassers ausschliessen.

Begründung: Die natürlichen Wässer befinden sich in steter Bewegung. Unter Umständen können derselben Stelle zu verschiedenen Zeiten Wässer wechselnder Zusammensetzung, bald reine und bald stark verunreinigte, zuströmen. Wenn ein solcher uncontrolirbarer Wechsel in der Beschaffenheit eines Wassers schon durch die in der näheren Umgebung seiner Entnahmestelle obwaltenden Verhältnisse bedingt sein kann, so liegt es auf der Hand, dass das betreffende Wasser von vornherein ohne weitere Untersuchung als Genusswasser zu verwerfen ist.

Der im Vorstehenden erörterten Anforderung können nur Quell- und Brunnenwässer, sowie sorgfältig filtrirte Fluss- und Seewässer und einige durch ihre Lage besonders begünstigte offene Wässer Genüge leisten.

Innerhalb bewohnter Orte, sowie überhaupt in der Nähe von Plätzen, an welchen — wie z. B. in Senkgruben, Dungstätten u. s. f. — organische Ueberreste angehäuft sind, kann nur ein feinkörniger, gut filtrirender, nicht aber ein aus Geröll oder zerklüftetem Gestein bestehender Boden ein zufälligen Verunreinigungen nicht ausgesetztes Wasser von dauernd gleichartiger oder annähernd gleichartiger Beschaffenheit liefern.

Aus der obigen Anforderung ergiebt sich auch die Nothwendigkeit, die Quellen so zu fassen und die Brunnen so zu construiren, dass Tagewässer, d. h. von der Erdoberfläche z. B. nach Regengüssen abfliessende Wässer, und Staubtheilchen aus der Luft oder gröbere zufällige Verunreinigungen weder in die einen noch in die anderen gelangen können.

Die meisten offenen Wässer (Bach-, Fluss- und Seewässer) sind unregelmässigen Verunreinigungen mit den durch die Luft fortbewegten Staubtheilchen und mit schmutzigen Tagewässern

ausgesetzt. Erfahrungsgemäss werden den offenen Gewässern auf diesem Wege zumal schwebende Bestandtheile zugeführt, gegen welche die auf gleiche Weise in diese Wässer gelangenden löslichen chemischen Verbindungen gewöhnlich weit zurücktreten.

So kommt es, dass die chemische Beschaffenheit des Wassers, besonders grösserer Flüsse und Seen, durch die genannten Verunreinigungen nur selten in beachtenswerthem Grade beeinflusst wird und dass in vielen Fällen eine sorgfältig geleitete Filtration ausreicht, um diese Wässer für Genusszwecke geeignet zu machen. Gleichwohl ist es selbstverständlich, dass man das hierzu bestimmte Wasser, auch wenn eine sorgfältige Filtration vorgesehen ist, aus Flüssen oder Bächen immer oberhalb ihres Eintritts in Ortschaften schöpfen muss und daraus keinenfalls während ihres Laufes durch Städte oder an und direct unterhalb von Stellen entnehmen darf, an welchen Abwässer von landwirthschaftlichen Gehöften, gewerblichen Anstalten u. s. f. einmünden.

Bäche, kleinere Flüsse und Seen, welche weit ab vom menschlichen Verkehr in unbebauter Gegend liegen, können durch ihre Lage vor Verunreinigung durch krankheiterregende Organismen und schädlich wirkende chemische Substanzen geschützt sein und ausserdem so wenig suspendirte und gelöste Substanzen enthalten, dass sie auch ohne vorherige Filtration Genusszwecken zu dienen vermögen.

II. Physikalische Eigenschaften.

Anforderungen: 1. Ein für Genusszwecke bestimmtes Wasser soll möglichst die nachstehenden physikalischen Eigenschaften zeigen: Es soll geruchfrei, geschmacklos oder von angenehm kühlendem Geschmack, klar und in nicht zu starken Schichten farblos sein.

2. Wässer, welche fade, laugenhaft bitter, süsslich, säuerlich, kratzend faulig oder unbestimmt widerlich schmecken und moderig, faulig oder unbestimmt übel riechen, sind als Genusswässer zu verwerfen.

3. Wässer, welche ausgesprochen gefärbt und von erheblichen Mengen schwebender Bestandtheile erfüllt sind, hat man als Genusswässer zu beanstanden.

4. Die Temperatur von Quell- und Brunnenwässern soll in unseren Breiten möglichst wenig von

der mittleren Jahrestemperatur des Ortes der Entnahme abweichen und möglichst constant sein.

Begründung: Die obigen Anforderungen ergeben sich in erster Linie aus Rücksichten auf die erforderliche Appetitlichkeit eines zum Genuss zu verwendenden Wassers.

Ein ausgesprochener Geruch und Geschmack, sowie eine deutliche Färbung des Wassers zeigen die Anwesenheit beachtenswerther Verunreinigungen in dem Wasser an. Aus dem Vorhandensein einer deutlichen Trübung geht hervor, dass das Wasser entweder durch natürliche, bezw. künstliche Filtration nicht genügend gereinigt wird oder dass es an der Entnahmestelle zufälligen Verunreinigungen ausgesetzt ist.

Wenn die Temperatur eines Quell- oder Brunnenwassers von der mittleren Temperatur des Ortes der Entnahme erheblich abweicht oder stark schwankt, so darf man daraus in der Regel folgern, entweder dass das betreffende Wasser den oberen Bodenschichten entstammt — also nur wenig oder gar nicht durch Filtration gereinigt ist —, oder dass Tagewässer sich demselben beimischen, oder endlich, dass zwischen dem bezüglichen Wasser und einem benachbarten offenen Wasser (Bach-, Fluss- oder Seewasser) eine directe Verbindung besteht. Nur Wässer, welche, wie diejenigen mancher Thermen und artesischen Brunnen, schnell aus sehr tiefen Bodenschichten zu Tage gefördert werden, zeigen, ohne dass eine der obigen Voraussetzungen zutrifft, eine erheblich höhere, aber constante Temperatur.

III. Chemische Beschaffenheit.

Erste chemische Anforderung: Aus den bereits in der Einleitung zu diesem Capitel erörterten allgemeinen Gründen sind zu Genusszwecken in erster Linie Wässer zu verwenden, welche sich auch in chemischer Beziehung als möglichst reine Wässer erweisen.

Wir haben ebendaselbst nochmals erläutert, was wir im Allgemeinen unter reinen natürlichen Wässern verstehen. Soweit die chemische Beschaffenheit dieser Wässer in Betracht kommt, ist schon Seite 5 erwähnt, dass dieselben in 100 000 Theilen in der Regel

1. nicht mehr als 50 Theile mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende Stoffe,

2. nicht mehr als 18 bis 20 Theile Erdalkalimetalloxyde (Calcium- und Magnesiumoxyd),

3. nicht mehr als 2 bis 3 Theile Chlor, entsprechend 3,3 bis 5 Theilen Kochsalz,

4. nicht mehr als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure (SO_3),

5. nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Theile Salpetersäure (N_2O_5) enthalten, dass

6. Ammoniak und salpetrige Säure darin entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren vorkommen, und dass

7. die in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen organischen Substanzen nicht mehr als 0,8 bis höchstens 1 Theil Kaliumpermanganat reduciren.

Wir fügen diesen Angaben noch hinzu, dass die in 100 000 Theilen reiner natürlicher Wässer enthaltenen organischen Stoffe, bezw. stickstoffhaltigen organischen Körper in der Regel

8. nicht mehr als 0,5 Theile organischen Kohlenstoffs, und

9. nicht mehr als 0,02 Theile Albuminoidammoniak liefern.

Durch einen Vergleich der vorstehenden Zahlen mit denjenigen Werthen, welche sich bei der Analyse eines Wassers ergeben haben, ist eine erhebliche chemische Verunreinigung des betreffenden Wassers unschwer aufzudecken.

Vergleichszahlen sind unentbehrlich für den Analytiker, welcher ein Urtheil über die relative chemische Reinheit eines natürlichen Wassers abgeben soll.

Da die Zahlen, welche wir dem anzustellenden Vergleich zu Grunde zu legen vorschlagen, ebenso wie andere ähnlicher Art, mehrfach angefochten und häufig vollständig missverstanden worden sind, unterlassen wir nicht, nochmals die Bedeutung derselben zu beleuchten, und zwar im Hinblick auf die Anforderungen, welche man an ein Genusswasser zu stellen hat.

Wir erinnern zunächst daran, dass die chemische Beschaffenheit der natürlichen Wässer von vielen und wechselvollen Factoren abhängig ist.

Die meisten als rein bekannten natürlichen Wässer enthalten von den einzelnen chemischen Verbindungen weit geringere Mengen, als in der obigen Liste angegeben sind. Geringe chemische Verunreinigungen der Wässer geben sich daher bei dem Vergleich

mit den angeführten Zahlen nicht zu erkennen. Geringe Verunreinigungen mit den oben berücksichtigten chemischen Verbindungen beeinträchtigen aber auch die Verwendbarkeit eines Wassers für Genusszwecke nicht; aus diesem Grunde haben wir die Vergleichszahlen absichtlich nicht allzu niedrig gewählt.

Andererseits kommt es auch vor, dass ein natürliches Wasser bei welchem von einer zufälligen, oder aus der Atmosphäre, oder von menschlichen, thierischen und pflanzlichen Ueberresten herstammenden besonderen Verunreinigung nicht die Rede sein kann, einen oder einige der gewöhnlicheren Bestandtheile in etwas grösserer Menge, als oben angegeben, enthält. Man darf daher ein Wasser noch nicht als besonders chemisch verunreinigt ansprechen, wenn der Gehalt desselben an einer oder an wenigen der angeführten chemischen Substanzen die Vergleichswerthe übertrifft.

Aus diesem Grunde ist es auch unwesentlich, ob man die eine oder andere Vergleichszahl etwas höher oder niedriger normirt.

Wohl aber handelt es sich immer um eine beachtenswerthe Verunreinigung des Wassers, wenn darin allgemein oder allgemeiner die erwähnten chemischen Verbindungen in erheblich grösserer Menge, als oben angegeben, vorkommen.

Ob der Gehalt eines Wassers an einer einzelnen chemischen Verbindung ein auffallend hoher ist, lässt sich ebenfalls leicht feststellen, indem man bei der Beurtheilung die obigen Vergleichszahlen als Maassstab zu Grunde legt. Ein auffallend hoher Gehalt an einer bestimmten Substanz verdient bei der Prüfung des Wassers immerhin eine gewisse Beachtung.

Wenn in einem mehr oder weniger weiten Gebiete die Bodenbeschaffenheit eine annähernd gleichartige ist, so kann man zu brauchbaren Vergleichszahlen auch dadurch gelangen, dass man auf analytischem Wege die mittlere Zusammensetzung einer Reihe von Wässern ermittelt, welche man an verschiedenen Stellen des betreffenden Gebietes aus notorisch vor Verunreinigungen vollständig geschützten Brunnen oder Quellen entnommen hat.

Solche örtliche Vergleichszahlen sind bei der chemischen Beurtheilung der Reinheit natürlicher Wässer den obigen allgemeinen Vergleichszahlen sogar entschieden vorzuziehen. Leider ist die Beschaffenheit des Untergrundes auf weitere Strecken nur selten genügend gleichartig, um häufig die Aufstellung örtlicher Vergleichszahlen zu gestatten. Dazu kommt, dass zuverlässige örtliche Vergleichszahlen bislang nur sehr vereinzelt festgestellt worden sind und dass der Analytiker nur selten in der Lage ist, sie ad hoc selbst zu ermitteln. Das sind die Gründe, wesshalb man bei der

chemischen Wasseranalyse allgemeine Vergleichszahlen nicht entbehren kann.

Wenn nun auch reine Wässer aus den erörterten allgemeinen Gründen für Genusszwecke weniger reinen Wässern immer vorzuziehen sind, so liegt doch kein Anlass vor, Wässer, welche den obigen chemischen Kriterien der Reinheit nicht ganz entsprechen, von vornherein als Genusswässer auszuschliessen.

Dieser Fehler ist früher des Oefteren gemacht worden. Man hat die obigen Vergleichszahlen als Grenzzahlen aufgefasst und Wässer für unbrauchbar, ja für schädlich erklärt, deren Gehalt an einzelnen, an sich harmlosen Bestandtheilen die durch diese Zahlen gegebene Grenze überstieg.

So schematisch ist indessen die Wasserfrage nicht zu behandeln; denn es ist ohne Weiteres klar, dass die zur Beurtheilung der Reinheit des Wassers aufgestellten allgemeinen, bezw. ermittelten örtlichen Vergleichszahlen in keinerlei directer Beziehung zu der Unbrauchbarkeit oder Schädlichkeit des Wassers stehen und dass auch in Zukunft diese Vergleichszahlen nicht in Grenzwerthe, wie sie das erwähnte Missverständniss voraussetzt, umgewandelt werden können. Eigenes Nachdenken bei der Interpretation der Versuchsergebnisse ist mithin demjenigen, welcher Wasseruntersuchungen ausführt, nicht zu ersparen.

Bei der Beurtheilung, ob ein auf dem angegebenen Wege als verunreinigt erkanntes Wasser als Genusswasser zugelassen werden darf oder nicht, sind die folgenden Punkte zu beachten:

a) Man hat nach Möglichkeit der Quelle einer jeden erwiesenen Verunreinigung nachzugehen und unter besonderer Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse sorgfältig zu prüfen, ob ausser den an sich häufig belanglosen Substanzen, welche die Verunreinigung anzeigen, nicht wahrscheinlich auch andere Verbindungen oder Lebewesen in das Wasser übergehen, welche die Verwendbarkeit desselben für Genusszwecke thatsächlich beeinflussen. Erst wenn sich nach dieser Richtung hin Bedenken nicht ergeben, und die direct nachgewiesenen Verunreinigungen harmloser Natur sind, darf man das betreffende Wasser zulassen.

b) Die Mineralverbindungen, welche häufig in verunreinigte Wässer übergehen, und unter ihnen zumal die in der obigen Zusammenstellung aufgeführten Substanzen, sind nicht giftig.

So lange der Gehalt eines Wassers an einem oder mehreren dieser Mineralstoffe kein aussergewöhnlich hoher ist, so lange z. B. die unter den Vergleichszahlen angegebenen Werthe nicht um das Fünfzig- ja Hundertfache und mehr übertroffen werden, ist

auch nicht anzunehmen, dass die bezüglichen mineralischen Verunreinigungen zu Störungen irgend welcher Art im menschlichen Organismus Veranlassung geben, selbst wenn das damit beladene Wasser in grösserer Menge und regelmässig genossen wird.

Wenn die Verunreinigung eines Wassers ausschliesslich durch einen etwas höheren Gehalt desselben an den bei Aufstellung der Vergleichszahlen berücksichtigten anorganischen Verbindungen bedingt wird, kann man mithin aus gesundheitlichen Rücksichten Einwände gegen die Verwendung des betreffenden Wassers für Genusszwecke nicht erheben.

Ein derartiges Wasser ist jedoch zuweilen aus dem sub c) angeführten Grunde zu beanstanden.

c) Die Calcium- und Magnesiumsalze der Wässer geben mit Bestandtheilen mancher Nahrungsmittel (Hülsenfrüchte, Thee, Kaffee u. s. f.) unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen ein, wodurch die Qualität der aus solchen Nahrungsmitteln und harten Wässern zubereiteten Speisen beeinträchtigt wird. Es ergiebt sich daraus eine

zweite chemische Anforderung: Harte Wässer sind zur Bereitung von Speisen möglichst nicht zu verwenden.

Als hart sind Wässer von 20 und mehr deutschen Graden anzusprechen. Die Verwendung von hartem Wasser als Trinkwasser ist dagegen unbedenklich zuzulassen.

d) Bei der Beurtheilung der Verwendbarkeit für Genusszwecke kommen als organische Bestandtheile der Wässer besonders Humussubstanzen und die Producte der Fäulniss organischer Materie in Frage.

Die Humussubstanzen sind nicht giftig; auch ist es nicht wahrscheinlich, dass Wässer, welche relativ grössere Mengen davon enthalten, selbst wenn sie andauernd genossen werden, gesundheitlich nachtheilig wirken; abschliessende Beobachtungen, welche die völlige Unschädlichkeit der Humussubstanzen in dieser Beziehung darthun, liegen allerdings nicht vor. Die an diesen Verbindungen reichen Wässer schmecken eigenartig fade und werden aus diesem Grunde für Genusszwecke gewöhnlich nicht verwendet.

Was nun die organischen Fäulnissproducte anlangt, so üben die damit verunreinigten Wässer, wie die Erfahrung lehrt, acut giftige Wirkungen in der Regel ebenfalls nicht aus. Gleichwohl verdient die Anwesenheit dieser Verbindungen in dem Wasser ernstere Beachtung.

Wir haben Seite 19 einen Ueberblick über die bislang als Fäulnissproducte erkannten Körper gegeben. Das Studium der physiologischen Wirkung, welche die zahlreichen dabei in Betracht kommenden organischen Verbindungen ausüben, ist zur Zeit noch nicht genügend gefördert, um uns zu gestatten, über ihre Schädlichkeit oder Unschädlichkeit ein sicheres Urtheil abzugeben. Ein besonderes Interesse aber dürfen bei der Wasserfrage schon jetzt die organischen Fäulnissbasen beanspruchen, deren Kenntniss während der letzten Jahre durch die Untersuchungen einer Reihe von Forschern, unter diesen in erster Linie von Ludwig Brieger, wesentlich gefördert worden ist. Es hat sich im Verlaufe dieser Arbeiten bekanntlich die im höchsten Grade bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass bei der durch gewisse pathogene Mikroorganismen bewirkten Zersetzung von Proteïnsubstanzen specifische chemische Gifte entstehen. Noch wichtiger, speciell für die hier zu erörternde Frage, ist jedoch ein anderes Resultat der erwähnten Untersuchungen, nämlich, dass giftige Basen bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materie allgemeiner entstehen und dass fast alle organischen Fäulnissbasen die Verdauungswege mehr oder weniger afficiren, Durchfälle etc. veranlassen, also störend in den Verdauungsprocess eingreifen. Die Fäulnissbasen sind meist leicht zersetzlich. Es ist daher kaum zu befürchten, dass Wässer, welche sich nicht schon durch ihre äusseren Eigenschaften als gefault zu erkennen geben, sehr beträchtliche Mengen davon enthalten. Die Fäulnissbasen, welche, wie aus den neueren Arbeiten hervorgeht, Kochen ihrer wässerigen Lösungen und die Einwirkung einer ganzen Reihe chemischer Agentien vertragen, sind indessen nicht so unbeständig, dass wir sie bei der Wasserfrage überhaupt vernachlässigen dürfen. Wir müssen vielmehr mit der Anwesenheit beachtenswerther Mengen dieser schädlichen organischen Verbindungen auch in äusserlich wenig verunreinigten Wässern rechnen. Schon ein sehr geringer Gehalt eines Wassers an einer schädlichen chemischen Substanz kann schliesslich üble Folgen haben, wenn das betreffende Wasser allgemein für Genusszwecke, d. h. sowohl als Trinkwasser als auch zur Bereitung von Speisen verwendet wird und davon dem entsprechend verhältnissmässig grosse Mengen in kurzer Zeit in den Organismus eingeführt werden.

Der Eintritt von Verdauungsstörungen nach dem Genuss verunreinigten Wassers dürfte des Oefteren auf Rechnung anwesender Fäulnissbasen zu setzen sein.

Solche Verdauungsstörungen verdienen, selbst wenn sie an und für sich geringfügig sind, um so mehr Beachtung, als da-

durch der Angriff gleichzeitig auf irgend einem Wege in den Organismus gelangter pathogener Bakterien wesentlich gefördert und in manchen Fällen vielleicht erst ermöglicht wird.

Das weitere Studium der Fäulnissvorgänge wird uns voraussichtlich darüber belehren, welche der dabei gebildeten giftigen, bezw. schädlichen Verbindungen leicht und in beachtenswerthen Mengen in die natürlichen Wässer übergehen und daher bei der Wasseruntersuchung besondere Berücksichtigung verdienen. Wenn dieses Ziel erreicht ist, dürfen wir auch hoffen, dass Reactionen aufgefunden werden, welche den sicheren qualitativen und quantitativen Nachweis der betreffenden Körper in verunreinigten Wässern gestatten.

Vorläufig aber müssen wir uns bei der Wasseranalyse mit dem allgemeinen Nachweis organischer Fäulnissproducte begnügen, dessen Grundzüge wir bereits Seite 21 dargelegt haben.

Da schon jetzt feststeht, dass unter den organischen Producten der Fäulniss manche Verbindungen, welche unschwer löslich sind und daher leicht in das Wasser übergehen, giftige, bezw. schädliche Wirkungen ausüben, und da ferner unsere Kenntnisse von der physiologischen Wirkung der zahlreichen organischen Fäulnissproducte noch sehr lückenhafte und keineswegs abgeschlossene sind, haben wir die mit organischen Fäulnissproducten irgendwie wesentlich verunreinigten Wässer als Genusswässer zu beanstanden; ja wir halten es für Pflicht der Sachverständigen, vor dem Gebrauch solcher Wässer zum Trinken und zur Bereitung von Speisen zu warnen.

Andrerseits darf der Sachverständige in allen Fällen, in denen es sich bei der chemischen oder mikroskopisch-bakteriologischen Wasseruntersuchung nur um constatirte Möglichkeiten einer schädlichen Wirkung und nicht um sicher nachgewiesene Ursachen schädlicher Wirkungen handelt, nicht übersehen, dass zur Zeit die Handhaben noch fehlen, um die nach der einen oder anderen Richtung als bedenklich erkannten Wässer unter allen Umständen vom Gebrauch zu Genusszwecken auszuschliessen.

Das trifft natürlich auch in dem zuletzt erörterten Falle zu. Es ergiebt sich so die

dritte chemische Anforderung: Wässer, welche deutliche Reactionen auf organische, zumal stickstoffhaltige organische Substanzen geben, welche gleichzeitig beachtenswerthe Mengen von den mineralischen Fäulnissproducten: Salpetersäure, salpetrige Säure oder

Ammoniak enthalten, und deren Gehalt an den die organischen Fäulnissproducte gewöhnlich begleitenden anorganischen Salzen: an Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, sowie an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums, ein hoher ist, sind von der Verwendung für Genusszwecke soweit als irgend möglich auszuschliessen.

Bei der Beurtheilung, ob ein hoher Gehalt von der einen oder anderen Mineralsubstanz in Frage kommt, gewähren die allgemeinen Vergleichszahlen genügend zuverlässige Anhaltspunkte.

Dagegen folgt schon aus den sub b) abgedruckten Erläuterungen, sowie aus den auf Seite 23 angestellten Betrachtungen, dass gegen die Verwendung eines ursprünglich mit organischen Fäulnissproducten beladenen Wassers, aus welchem durch eine ausgiebige Bodenfiltration die organischen Bestandtheile nahezu oder vollständig entfernt worden und in welchem nur Salze, die der Boden schwierig zurückhält, wie Nitrate und Sulfate des Calciums oder Magnesiums und Kochsalz zurückgeblieben sind, Einwände in gesundheitlicher Beziehung nicht erhoben werden können. Auch würde es ungerechtfertigt sein, als Genusswasser ein Wasser zu beanstanden, welches nennenswerthe Mengen von organischen Substanzen nicht enthält, in welchem sich aber Spuren von salpetriger Säure oder Ammoniak finden.

Die **vierte chemische Anforderung**: „Wässer, in denen ausgesprochene Gifte aufgefunden worden sind, hat man als Genusswässer vollständig auszuschliessen“ ist selbstverständlich und bedarf keiner weiteren Begründung.

Abgesehen von den bereits abgehandelten Producten der Fäulniss und absichtlichen Vergiftungen von Brunnen u. s. f. wird man bei Wasseruntersuchungen kaum jemals auf wohl definirte organische Gifte stossen. Ausgesprochene mineralische Gifte gelangen ebenfalls nur selten in natürliche Wässer; Schwefelwasserstoff, von fauligen Zersetzungen herrührend, Bleiverbindungen aus bleiernen Leitungsröhren, Rhodansalze aus Gaswasser, arsenige Säure und einige andere Mineralgifte, von industriellen Abfällen herstammend, können in Ausnahmefällen in Frage kommen. In der Regel wird aus der Natur der erwähnten Abfälle zu ersehen sein, nach welchen organischen oder mineralischen Giften man in einem verdächtigen Wasser zu suchen hat.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass von Fäulnissherden aus lösliche chemische Verbindungen und Mikroorganismen gleichzeitig in das Wasser übergehen, hat man eine Zeit lang vermuthet, dass ein hoher Gehalt des Wassers 1) an gelösten chemischen Fäulnissproducten sowie deren mineralischen Begleitern und 2) an Mikroorganismen regelmässig Hand in Hand gehen werde, und dass aus dem chemischen Befund auf die bakteriologische Beschaffenheit des Wassers, wie auch umgekehrt aus dem Gehalt an Bakterien auf den Grad der Verunreinigung des Wassers mit chemischen Verbindungen, zuverlässige Rückschlüsse zu ziehen seien. Starke Verunreinigungen mit gelösten chemischen Verbindungen und Bakterien gehen in der That bei Oberflächenwässern zuweilen Hand in Hand; aus der Erforschung der Bedingungen, unter denen die Mikroorganismen sich vermehren, sowie der wiederholt gemachten Beobachtung, dass Mikroorganismen durch Bodenfiltration und künstliche Sandfiltration weit leichter als chemische Verunreinigungen aus dem Wasser zu entfernen sind, hat sich indessen ergeben, dass die obige Voraussetzung durchaus nicht allgemein zutrifft.

Die chemische Wasseranalyse steht daher zur Zeit zu dem Nachweis von Mikroorganismen und zumal von krankheiterzeugenden Mikroorganismen in dem Wasser in keinerlei directer Beziehung und hat damit nur insofern zu thun, als jede gut erwiesene chemische Verunreinigung dazu auffordert, den Wegen von Neuem nachzugehen, auf welchen Verunreinigungen überhaupt, also auch Verunreinigungen mit Mikroorganismen, in das Wasser gelangen können.

Die in hygienische Abhandlungen der letzten Jahre mehrfach übergegangene Behauptung oder darin stillschweigend gemachte Voraussetzung, dass die chemische und bakteriologische Methode bei dem Nachweis von pathogenen Mikroorganismen in dem Wasser concurriren, muss daher zur Zeit als unzutreffend bezeichnet werden.

Derartigen Behauptungen und Voraussetzungen gegenüber, in deren Gefolge gewöhnlich ein gegenstandsloser Vergleich des Werthes der beiden in keinerlei directer Beziehung zu einander stehenden Methoden angestellt wird, weisen wir nochmals darauf hin, dass man auf jedem der bei der Wasseruntersuchung einzuschlagenden Wege eigenartige Aufschlüsse erhält, von denen jeder wieder bei der Entscheidung über die Zulässigkeit eines Wassers für Genusszwecke von ausschlaggebender Bedeutung sein kann.

Wir werden in den folgenden beiden Abschnitten die Anforderungen erörtern, welche man an das Ergebniss der mikroskopischen Prüfung sowie an die bakteriologische Beschaffenheit der Genusswässer zu stellen hat.

IV. Ergebniss der mikroskopischen Prüfung.

Anforderung: Ein Genusswasser soll geformte Bestandtheile belebter und unbelebter Natur nicht in erheblicher Menge enthalten. Entstammen die suspendirten Körper nachweislich dem menschlichen Haushalte, so ist das Wasser als Genusswasser auszuschliessen.

Begründung: Anorganische schwebende Partikel sowie pflanzliche und thierische Ueberreste machen ein Wasser unappetitlich und daher für Genusszwecke ungeeignet, obschon sie an und für sich keine Gefahr für Leben und Gesundheit bergen.

Ein Wasser, welches reich an derartigen Bestandtheilen sowie an lebenden Organismen ist, bietet überdies in manchen Fällen die Möglichkeit, dass sich unter den darin vorhandenen suspendirten Körperchen auch krankheiterregende Wesen pflanzlicher oder thierischer Natur befinden. Diese Möglichkeit ist um so mehr gegeben, wenn unter den geformten Bestandtheilen einige vom Menschen selbst oder den Abgängen seines Haushaltes herrühren.

Die den Menschen gefährlichen Infectionskrankheiten stammen bis auf wenige Ausnahmen von den Menschen her; sie entstehen nur da, wohin inficirte Menschen und deren Abgänge gelangen; unter den letzteren sind, soweit die Verschleppung von Krankheiten durch das Wasser in Frage kommt, die Fäcalien die gefährlichsten.

Wenn daher in einem Wasser unter den geformten Bestandtheilen einige aufgefunden werden, welche dem Haushalte des Menschen in der weitesten Bedeutung des Wortes entstammen, so ist das Wasser vor Verunreinigung und vor dem Eindringen von Krankheitserregern nicht genügend geschützt und daher für den Hausgebrauch ungeeignet.

V. Bakteriologische Beschaffenheit des Wassers.

Erste Anforderung: Ein Wasser, welches Krankheitserreger enthält, ist vom Genuss vollständig auszuschliessen.

Begründung: Krankheitserreger, welche in das Wasser gelangen, halten sich darin einige Zeit; sie können daher bei Gelegenheit mit dem Wasser verschluckt werden und einige von ihnen vermögen vom Darm oder kleinen Wunden aus ihre verderbliche Wirkung zu entfalten. Man weiss zur Zeit noch nicht, wie viel Krankheitskeime unter gegebenen Bedingungen zu einer Infection erforderlich sind; indessen ist es nicht unmöglich, dass z. B. schon ein einziger Milzbrandbacillus, in eine Wunde gebracht, den Milzbrand erzeugt, oder dass ein einziger Cholerakeim, welcher, ohne durch den Verdauungsprocess getödtet zu sein, in den Darm gelangt, sich dort entwickelt und Erkrankung bewirkt.

Andererseits ist nicht ausgeschlossen, dass Wässer, welche pathogene Keime enthalten, unbeschadet genossen werden können. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass der normale Magensaft auf manche Bakterien zerstörend einwirkt, dass eine Anzahl von Personen für gewisse Krankheiten unempfänglich ist und dass bei ungleicher Vertheilung der Krankheitskeime im Wasser die genossenen Mengen des letzteren frei von pathogenen Bakterien sein können, um einzusehen, dass der Genuss inficirten Wassers nicht unter allen Umständen Erkrankungen zur Folge haben wird. Nichtsdestoweniger ist die obige Anforderung vollständig berechtigt, da in solchen Fällen nicht mit den günstigen sondern den ungünstigen Möglichkeiten gerechnet werden muss.

Der Nachweis der Krankheitskeime in inficirten Wässern bietet indessen noch manche Schwierigkeiten, auf deren völlige Beseitigung auch in Zukunft kaum gerechnet werden kann.

Die Krankheitskeime sind Einzelwesen, welche in einer grossen Wassermenge vertheilt, vielleicht ungleichmässig vertheilt sind. Es kann sich daher leicht ereignen, dass dieselben in der geringen Wassermenge, welche bakteriologisch untersucht werden kann, zufällig nicht vorhanden sind. Zudem ist eine grosse Zahl von Krankheitskeimen noch unbekannt, und unter den bekannten hat gerade der Mikroorganismus, auf welchen es am meisten ankommt, der Bacillus des Typhus, so wenig ausgesprochene Eigenschaften, dass er nicht gerade leicht aufzufinden ist. Ein fernerer

Grund, wesshalb die pathogenen Mikroorganismen selten gefunden werden, liegt darin, dass wir oft mit unseren Untersuchungen zu spät kommen. Die Zeit, welche von der Infection bis zum Ausbruch der Krankheit verstreicht, zusammengenommen mit der Zeit, welche vergeht, bis der Verdacht auf ein bestimmtes Wasser gelenkt worden, ist in vielen Fällen ausreichend, um die pathogenen Mikroorganismen, welche, wie wir nachgewiesen haben, nur relativ kurze Zeit im Wasser auszudauern vermögen, wieder aus dem Wasser verschwinden zu lassen.

Zweite Anforderung: Ein Wasser, welches die Möglichkeit bietet, dass Krankheitserreger in dasselbe gelangen, ist entweder vom Genuss ganz auszuschliessen oder doch zum Genuss erst zuzulassen, nachdem es von den darin enthaltenen Keimen befreit worden ist.

Begründung: Die Berechtigung dieser Forderung bedarf nach dem Vorstehenden keiner weiteren Begründung. Wohl aber haben wir noch zu erörtern, wann die Möglichkeit der Infection eines Wassers mit Krankheitskeimen anzunehmen ist.

Nach den bislang vorliegenden Erfahrungen haben wir uns die Erreger von Infectionskrankheiten als belebte Wesen vorzustellen, die entweder, wie die bis jetzt erforschten Krankheitskeime, Bakterien sind oder ihnen in Grösse und Eigenschaften einigermaassen gleichen, inbesondere mindestens dieselbe Widerstandsfähigkeit wie die ausdauerndsten bis jetzt bekannten pathogenen Mikroorganismen besitzen.

Da die meisten Infectionserreger an den Menschen und den menschlichen Verkehr geknüpft sind, so bieten alle diejenigen Wässer die Möglichkeit einer Infection, welche durch Bakterien aus der Nähe der Menschen verunreinigt werden können.

a) Zu diesen Wässern sind die offenen Wässer stark bewohnter und bebauter Gegenden zu rechnen.

In geringem Grade durch den Wind, in viel höherem Grade durch ständige oder zeitweilige Zuflüsse, z. B. durch Waschwasser, Stadtabwasser, durch das von Regengüssen erzeugte Tagewasser etc. werden Mengen von Bakterien in die offenen Wässer gespült. Die saprophytischen Bakterien sind, so viel bis jetzt bekannt ist, harmlos, und ihre Anzahl in einem Wasser ist an sich gleichgültig; aber mit der vermehrten Zufuhr dieser Mikroorganismen steigt auch die Möglichkeit, dass sich darunter pathogene Keime befinden. Das

plötzliche Ansteigen der Bakterienzahl eines offenen Wassers zeigt eine Verunreinigung und damit eine gesteigerte Infectionsmöglichkeit an.

Für die Grösse der letzteren ergiebt sich ein gewisser Maassstab aus einem Vergleich der während der Verunreinigung aufgefundenen Bakterienzahl mit der in dem betreffenden Wasser unter normalen Verhältnissen vorkommenden Zahl von Mikroorganismen.

Einige offene Wässer, z. B. die offenen Brunnen, lassen sich in gedeckte und geschützte Wässer umwandeln, wodurch die Gefährdung derselben durch von oben her eindringende Krankheitskeime vermieden wird.

Andere offene Wässer sind dieser Behandlungsweise nicht zugängig. Muss deren Wasser zum Genuss herangezogen werden, so ist dasselbe vorher von etwaigen darin befindlichen Krankheitskeimen zu befreien.

Die Entfernung der Keime kann in sicherer Weise geschehen: 1) durch das Abkochen des Wassers und 2) durch eine ausgiebige Filtration desselben.

Durch das Aufkochen werden sämmtliche zur Zeit bekannten Krankheitserreger zerstört; einer besonderen Controle bedarf es dabei nicht.

Für eine ausgiebige Filtration haben sich bis jetzt die Hausfilter nicht bewährt. Dieselben liefern entweder viel Wasser und lassen dann auch die Bakterien durch, oder sie sind keimdicht und liefern so wenig Wasser, dass sie den Bedarf nicht zu decken vermögen. Dahingegen hat die künstliche centrale Sandfiltration gute Erfolge aufzuweisen.

Die Filtration ist dann ausreichend, wenn in das Filtrat keine von den Bakterien übergehen, welche in dem zu filtrirenden Wasser vorhanden waren.

Das Wasser, welches ein gutes Sandfilter liefert, ist zwar nicht absolut keimfrei; aber die darin enthaltenen Mikroorganismen entstammen nicht dem ursprünglichen Wasser sondern den unteren Lagen des Filters, den Wandungen der Canäle, Röhren u. s. w. Die Beobachtungen an den Berliner Filtern haben ergeben, dass die Zahl der nachträglich in das Filtrat gelangenden Mikroorganismen in der Regel eine nur geringe ist, und dass bei einer gut eingerichteten und gut functionirenden Sandfiltration in dem Filtrat sich selten mehr als 100 Bakterien pro Cubikcentimeter Wasser finden.

Wird diese Zahl oft oder erheblich überschritten, so liegen entweder Betriebsstörungen vor (z. B. starke Druckschwankungen)

oder die Filtration selbst ist eine ungenügende, d. h. es wird ein Theil des Wassers unvollständig filtrirt durchgelassen.

Durch die Sandfiltration werden im Wesentlichen nur die suspendirten Stoffe, unter diesen aber, wie schon bemerkt, auch die Mikroorganismen aus dem Wasser entfernt, während der Gehalt desselben an gelösten Substanzen dabei kaum eine Veränderung erleidet.

Aus diesem Grunde kann die chemische Untersuchung bezüglich der Wirkung der Sandfiltration nur geringe Auskunft geben, während wir in der bakteriologischen Untersuchungsmethode ein ausgezeichnetes Mittel besitzen, die Leistung der Filtration festzustellen und ihren Betrieb zu controliren. Bei grösseren Anlagen dieser Art sollte daher die regelmässige bakteriologische Untersuchung nicht versäumt werden.

Auch die nicht offenen Wässer, also die Wässer der Quellen und Brunnen, sind unter Umständen der Gefahr der Verunreinigung mit Bakterien aus der Nähe des Menschen ausgesetzt.

b) Quellen und Brunnen bieten dann die Möglichkeit einer Infection, wenn sie, in stark bewohnter und bebauter Gegend gelegen, entweder von einem Wasser gespeist werden, welches selbst Mikroorganismen enthält, oder wenn sie aus den oberen Bodenschichten beziehungsweise von der Erdoberfläche her Mikroorganismen zugeführt erhalten.

Begründung: Die Frage nach der Herkunft der Bakterien eines Wassers ist nicht immer leicht und zur Zeit in manchen Fällen überhaupt nicht zu beantworten.

Im Allgemeinen darf man das Grundwasser und den Boden in einer gewissen Tiefe als keimfrei betrachten; nur an einzelnen ungünstig situirten Stellen wird das Grundwasser Bakterien enthalten. Es liegt daher die Annahme nahe, dass die Bakterien den Brunnen und Quellen öfter von oben her durch unreine Zuflüsse als durch das Grundwasser zugeführt werden.

Die in einem Quellwasser vorkommenden Bakterien können in dasselbe entweder durch Ritzen und Spalten im Gestein eingedrungen sein oder sie entstammen den dicht vor der Mündung durchströmten oberen Erdschichten. Die letzteren Verunreinigungen lassen sich durch eine gut angelegte, tiefe Fassung vermeiden; jedoch entwickeln sich auch in den besten Fassungen gelegentlich Mikroorganismen. Dieselben gelangen beim Bau der Fassungen dorthin, vermehren sich an Ort und Stelle und mischen sich dem Wasser bei, in der Regel allerdings nur in geringer Zahl.

Quellen, welche gut gefasst sind und welche weder unreine Zuflüsse erhalten, noch die Bakterien den oberen Bodenschichten entnehmen, enthalten gewöhnlich nicht mehr als höchstens 50 Mikroorganismen im Cubikcentimeter Wasser.

Manche Wasserversorgungen beziehen ihr Wasser aus oberflächlichen Schichten des Bodens oder aus Brunnen bezw. Galerien neben den Flüssen. Bei einigen derselben tritt, obwohl sie gewöhnlich ein tadelloses Wasser liefern, nach Regengüssen oder mit Hochwasser eine Trübung des Wassers ein. Dieselbe ist der Ausdruck für eine zeitweilige ungenügende Bodenfiltration. Wenn die Trübungen nur aus feinstem Thon und Erdpartikelchen bestehen, so haben dieselben wohl einen Einfluss auf das Aussehen des Wassers, sie werden somit die Verwendbarkeit desselben für Genusszwecke herabmindern, aber eine schädliche Wirkung in gesundheitlicher Beziehung kommt ihnen nicht zu. Anders ist es, sofern bewohnte Oertlichkeiten in Betracht kommen, wenn Bakterien in vermehrter Zahl in dem Wasser gefunden werden. Die Mikroorganismen sind um vieles grösser als die feinsten Thonpartikel; ihre Anwesenheit zeigt daher eine erheblichere Unzulänglichkeit der Filtration an und weist auf die Möglichkeit einer Infectionsgefahr hin.

Steigt daher nach starken Regen, nach Hochwasser etc. der Bakteriengehalt eines gegen oberflächliche Zuflüsse geschützten Wassers an, so darf man auf eine zeitweilig ungenügende Filtration schliessen, welche in stark bewohnter oder bebauter Gegend in sanitärer Beziehung bedenklich ist.

Erhebliche Schwierigkeiten bietet in manchen Fällen die Beantwortung der Frage, ob ein Brunnenwasser die Gefahr einer Infection bergen könne oder nicht.

Ist ein Brunnen frei von Bakterien, so ist die Möglichkeit einer Infection durch das Wasser desselben ausgeschlossen; denn in die Wässer, in welche keine Bakterien gelangen können, vermögen auch keine Krankheitskeime vorzudringen.

Vollständig keimfreie Brunnen kommen indessen nur selten vor. Schon bei der Construction gelangen Bakterien in die Brunnen. Einige wenige Mikroorganismen finden dort Bedingungen, unter welchen sie zu leben und sich zu vermehren vermögen; die meisten Arten sterben aber in Folge der ungünstigen Ernährungsverhältnisse bald ab. Ausser den durch Vermehrung entstandenen, nur wenige Arten repräsentirenden Bakterien können Mikroorganismen in vereinzelten Fällen durch das Grundwasser, häufiger durch

unreine Zuflüsse von der Erdoberfläche oder den oberen Bodenschichten her in den Brunnen gespült werden. Da die Bakterien der zuletzt erwähnten Herkunft gewöhnlich unter günstigeren und sehr verschiedenen Bedingungen gelebt haben, werden sich darunter in der Regel zahlreiche verschiedene Arten befinden.

Die soeben erläuterten Verhältnisse deuten darauf hin, dass das Vorkommen vieler verschiedener Bakterienarten in einem Wasser für unreine Zuflüsse desselben spricht. Die Acten über diese Frage sind indessen noch nicht geschlossen, und es lässt sich zur Zeit noch nicht angeben, in welchen Grenzen die Artenzahl sich in notorisch nicht von aussen her verunreinigten Brunnen bewegt.

Die durch Vermehrung zufällig in den Brunnen gelangter Keime entstandenen Mikroorganismen sind in der Regel unschädlich. Gelangen aber die Mikroorganismen mit dem Grundwasser oder durch oberflächliche Zuflüsse in den Brunnen, so gilt der Satz: In Brunnen, wohin saprophytische Organismen gelangen, können gelegentlich auch pathogene Keime vordringen, und je mehr Bakterien vordringen, um so näher liegt die Möglichkeit, dass sich Krankheitserreger darunter befinden. Aus diesem Grunde ist die Kenntniss von der Herkunft der Bakterien in einem Brunnen von grosser Bedeutung.

Da die Artenzahl bezüglich der Herkunft der Mikroorganismen keinen sicheren Anhalt gewährt, so ist es nothwendig, andere Kriterien aufzusuchen. Wenn es gelingen würde, durch das Abpumpen der Brunnen die durchschnittliche Menge der Mikroorganismen zu ermitteln, welche den Röhren, der Pumpe, den Brunnenwandungen u. s. w. anhaften, so würde die Ueberschreitung dieser Zahl für unreine Zuflüsse sprechen. Aus den in Capitel XII abgedruckten Ausführungen folgt indessen, dass die Grösse dieser Zahl zur Zeit noch nicht festgesetzt werden kann. Wohl aber hat sich gezeigt, dass in gut abgeschlossenen Brunnen, sofern der Schlamm nicht aufgerührt wird, die Bakterienmenge durch das Abpumpen beträchtlich abzunehmen pflegt.

Man darf daher bei einem Brunnen auf beträchtliche unreine Zuflüsse und damit auf Infectionsmöglichkeit schliessen, wenn durch anhaltendes Pumpen die Keimzahl nicht erheblich sinkt.

Obschon aus den Ergebnissen grösserer Untersuchungsreihen folgt, dass durchschnittlich das chemisch beste Wasser den geringsten Bakteriengehalt zeigt, so lassen doch die Einzeluntersuchungen einen engen Zusammenhang zwischen der chemischen

Beschaffenheit des Wassers und seinem Bakteriengehalt nicht erkennen.

Ebensowenig darf man nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen diejenigen Wässer, welche chemisch stark verunreinigt sind und welche zugleich viele Bakterien enthalten, von vornherein und unter allen Umständen als thatsächlich gesundheitschädlich ansprechen. Wohl aber ist immer im Auge zu behalten, dass bei günstigen örtlichen Verhältnissen die corpusculären Verunreinigungen denselben Weg gegangen sein können, welchen die gelösten Stoffe genommen haben.

Zeigt die chemische Untersuchung die Stoffe der „Stadtlauge“ und damit Verunreinigungen an, welche vom Menschen ausgegangen sind, und deutet die bakteriologische Beschaffenheit eines Wassers auf Mängel in der Filtration hin, so ist die Gefahr einer Uebertragung von Infectionserregern in besonderer Weise gegeben.

Aus diesem Grunde muss ein Wasser als verdächtig angesehen werden, wenn hoher Bakteriengehalt und schlechte chemische Beschaffenheit zusammenfallen.

Bei der Beurtheilung der Infectionsmöglichkeit hat man ausserdem und zwar in erster Linie die localen Verhältnisse in Betracht zu ziehen.

Wenn ein Brunnen ungenügend eingedeckt oder schlecht gemauert ist, so dass Zuflüsse von der Seite und von oben her nicht unwahrscheinlich sind, oder wenn bei grobporiger Beschaffenheit des Bodens sich Schmutzstätten in der Nähe des Brunnens befinden, welche Infectionserreger beherbergen können, oder wenn die wasserführende Schicht bis in die bakterienhaltige Zone hineinreicht, dann ist eine Infectionsgefahr nicht ausgeschlossen. Eine hohe Keimzahl in einem Brunnen, dessen Umgebung verdächtig ist und von dessen guter Construction man nicht überzeugt ist, berechtigt zu der Annahme der Möglichkeit einer Infection.

Sind dagegen die örtlichen Verhältnisse günstige, ist der Brunnen gut eingedeckt und wasserdicht construirt, und ist ferner die wasserführende Schicht genügend weit von der Erdoberfläche entfernt, so darf man die Möglichkeit einer Infection trotz einer hohen Bakterienzahl als ausgeschlossen betrachten.

Obschon somit ein hoher Bakteriengehalt des Wassers nicht immer die Gefahr einer Infection anzeigt, so ist doch das Vorkommen vieler Mikroorganismen nach einer anderen Richtung hin von Belang.

Dritte Anforderung: Ein Genusswasser soll Mikroorganismen in grösserer Menge nicht enthalten.

Begründung: Grössere Mengen von Mikroorganismen finden sich, abgesehen von den schon der Infectionsgefahr wegen zu vermeidenden offenen Wässern und abgesehen von den Quell- und Brunnenwässern, welche unreine Zuflüsse erhalten, hauptsächlich in den Brunnen oder Quellstuben, deren Wasserwechsel gering ist. Wenn ein Wasser längere Zeit stagnirt, so verschlechtert es sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften; es giebt einen Theil seiner Kohlensäure ab, bildet Niederschläge, nimmt eine mehr oder minder erhöhte Temperatur an und verliert somit an Frische.

Daher ist eine hohe Zahl von Mikroorganismen in vielen Fällen als ein Anzeichen für eine Reihe von Veränderungen zu betrachten, welche das Wasser erlitten hat und welche die Verwendung desselben zu Genusszwecken beschränken, indem sie es unappetitlich machen, wenn auch die Bakterien selbst, insofern sie das Wasser nicht trüben, grössere Beachtung kaum beanspruchen dürfen.

Um den Bakteriengehalt eines Brunnenwassers richtig zu bestimmen, ist es nothwendig, dass man die Untersuchung erst nach gehöriger Entfernung der im Pumpenrohr befindlichen Mikroorganismen vornimmt. Zur Entfernung derselben reicht ein ungefähr fünf bis zehn Minuten andauerndes Pumpen in den meisten Fällen aus.

Wenn auch die Menge der in verschiedenen Brunnenwässern vorkommenden Bakterien erheblich schwankt, so haben die bislang ausgeführten Untersuchungen doch ergeben, dass ein gewisser Bakteriengehalt nicht häufig überschritten wird, so lange aussergewöhnliche Verunreinigungen ausgeschlossen sind.

Bei der grösseren Anzahl der nicht verunreinigten Brunnen finden sich weniger als 500 Bakterien in einem Cubikcentimeter Wasser.

Wie schon aus der Fassung des vorstehenden Satzes zu ersehen ist, stellt die Zahl 500 keinen Grenzwerth dar; sie kann nur als eine Vergleichszahl gelten in der Weise, wie das für die chemischen Vergleichszahlen des Weiteren auseinandergesetzt ist. Sie dient nur als „fester Punkt“, von welchem aus die erforderlichen Ueberlegungen zur Beurtheilung des Wassers ihren Ausgang nehmen mögen. Hierbei ist vor Allem den localen Verhältnissen Rücksicht zu tragen. Es giebt (siehe Seite 456) ganze Bezirke, in welchen kein Brunnen weniger als 500, und wieder andere Bezirke, wo fast kein Brunnen mehr als 500 Bakterien aufzuweisen

hat. Dieselben Unterschiede, welche man bei den gelösten Stoffen findet, kommen also auch bei den Mikroorganismen vor.

Häufig lässt sich durch gründliche Reinigung eines Brunnens die Keimzahl erheblich herabmindern und zugleich, wenn auch nicht in so ausgesprochener Weise, die chemische und physikalische Beschaffenheit des Wassers aufbessern.

In geringerem Grade werden diese Erfolge auch durch häufige Erneuerung des Brunnenwassers in Folge kräftigen Abpumpens erzielt.

II.

Anforderungen, welche an Wasch- und Spülwasser zu stellen sind.

Gewöhnlich wird ein und dasselbe Wasser zum Trinken, zur Bereitung von Speisen, sowie zum Waschen und Spülen verwendet. In diesem Falle sind die an ein Genusswasser zu stellenden, im vorigen Capitel bereits erläuterten Anforderungen maassgebend. Zuweilen stehen jedoch von dem für Genusszwecke verwendbaren Wasser nur so geringe Mengen zur Verfügung, dass man darauf angewiesen ist, zum Waschen und Spülen andere, weniger reine Wässer zu benutzen.

Wenn man nun auch bei Wasch- und Spülwasser von manchen der erwähnten Anforderungen an Genusswässer, besonders soweit dieselben sich aus Rücksichten auf die Appetitlichkeit und Wohlbekömmlichkeit des Wassers ergeben, ohne Weiteres absehen kann, so verdienen doch einige Verunreinigungen auch bei der Verwendung des Wassers zum Waschen und Spülen besondere Beachtung. Es ist dies aus den nachstehenden Anforderungen ersichtlich:

Erste Anforderung: Das Wasser zum Waschen soll möglichst weich sein.

Begründung: Zum Waschen eignen sich deshalb nur weiche Wässer, weil harte Wässer die Seife zersetzen und durch Bildung von unlöslichem, fettsaurem Calcium, bezw. Magnesium, unwirksam machen. Diese nachtheilige Wirkung steht im nahezu geraden Verhältniss zu der Härte des Wassers. Wenn man sich beim Waschen abgekochten Wassers bedient, ist die vorübergehende Härte von minderer Bedeutung, während die bleibende Härte unter allen Umständen einen störenden Einfluss ausübt.

Zweite Anforderung: Zum Spülen und Waschen — besonders wenn ein vorheriges Abkochen nicht stattfindet — sind nur Wässer zu verwenden, bei welchen eine Infection mit pathogenen Mikroorganismen nach den im vorigen Abschnitt abgedruckten Erläuterungen ausgeschlossen ist.

Begründung: Krankheiterzeugende Mikroorganismen können aus den damit inficirten Wässern bei der Verwendung der letzteren zum Waschen und Spülen in die Ess- und Trinkgefässe, in die Leibwäsche, auf die Fussböden, Wände etc. der Wohnungen und in die gewöhnlich in der Nähe der Wohngebäude längere Zeit aufbewahrten Abfälle aus den Haushaltungen gelangen.

Bezüglich der Verbreitung von Krankheitskeimen durch das Wasser ist nicht ausschliesslich die beim Trinken erfolgende directe Einführung pathogener Keime in die Verdauungsorgane ins Auge zu fassen. Eine Infection mit manchen Krankheitserregern, z. B. mit Cholera und Typhus, kann ebensowohl durch ein mit inficirtem Wasser gewaschenes, zum Anrichten von Speisen dienendes Gefäss vermittelt werden, als beim Trinken inficirten Wassers erfolgen.

Werden Krankheitskeime in die nahe Umgebung der Menschen gebracht, so können pathogene Mikroben auf die Menschen auch auf dem Wege des Verstäubens übertragen werden.

Beim Einathmen wirksamer Krankheitserreger gelangen dieselben entweder direct in die Lungen und wirken gegebenen Falles von dort aus, oder sie bleiben im Munde und Nasenrachenraum haften, vermehren sich, werden mit dem Speichel heruntergeschluckt und inficiren vom Darm aus.

Es ist somit klar, dass sich aus einer durch das Wasser vermittelten Uebertragung pathogener Mikroorganismen in die unmittelbare Umgebung der Menschen ernste Gefahren für die Infection der Menschen ergeben.

III.

Das Wasser zu gewerblichen Zwecken.

Die reinen natürlichen Wässer, und unter ihnen namentlich die weichen Wässer, sind in der Industrie der allgemeinsten Anwendung fähig. Die Anforderungen, welche die verschiedenen Industrien an das zu verarbeitende Wasser stellen, weichen zu sehr von einander ab, um weiter eine allgemeine Normirung zuzulassen, wie ein zu gewerblichen Zwecken verwendbares Wasser beschaffen sein muss. Je nach den in Frage kommenden Verwendungen verdienen jedoch einzelne Bestandtheile der natürlichen Wässer besondere Beachtung. Wir beschränken uns darauf, im Folgenden auf diejenigen Bestandtheile aufmerksam zu machen, welche im Kesselspeisewasser und den Betriebswässern einiger grösserer Industrien störend wirken.

Kesselspeisewasser. Wässer, welche grössere Mengen von freier und halbgebundener Kohlensäure, von Sauerstoff, von Ammoniaksalzen und dem durch Wasserdämpfe unter Abgabe von Salzsäure theilweise zerlegbaren Chlormagnesium enthalten, befördern das Rosten der Dampfkessel. Auch Humussubstanzen, sowie Fette, welche durch gespannte Wasserdämpfe unter Bildung von Fettsäuren theilweise zerlegt werden, üben in dieser Beziehung mehr oder weniger nachtheilige Wirkungen aus. Die Calcium- und Magnesiumsalze, welche die Härte des Wassers bedingen, geben zur Bildung des lästigen Kesselsteins Veranlassung, bei welcher sich häufig auch Fettsäuren betheiligen. Zerlegbare Fette gelangen in Folge des Schmierens der Dampfcylinder, insofern dazu nicht ausschliesslich neutral reagirende Mineralöle verwendet werden, in das Condensationswasser und mit diesem in das Kesselspeisewasser.

Anforderung: Zum Speisen der Dampfkessel sollten demnach möglichst nur weiche Wässer verwendet werden, welche frei von Chlormagnesium und Fett sind und deren Gehalt an Ammoniaksalzen, freier und halbgebundener Kohlensäure, gelöstem Sauerstoff und Humussubstanzen ein nur geringer ist.

Die zum Speisen der Dampfkessel verfügbaren Wässer entsprechen allerdings diesen Anforderungen nur selten vollständig. Man kann den letzteren aber meist in ausreichender Weise Genüge leisten, indem man das betreffende Wasser behufs möglichster Austreibung der freien und halbgebundenen Kohlensäure, sowie des gelösten Sauerstoffs in sogenannten Vorwärmern auf 60 bis 70° erhitzt, zur Fällung vorhandener Fettsäuren, sowie zur weiteren Abscheidung der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums Kalkmilch hinzufügt, bis eine Probe des geklärten Wassers empfindliches Lackmuspapier soeben bläut oder Silberlösung bräunlich fällt, und danach die Calcium- und Magnesiumverbindungen, welche die bleibende Härte des Wassers bedingen, durch Natriumcarbonat (Soda) zersetzt. Für jeden deutschen Grad der bleibenden Härte hat man auf 100 000 Theile Wasser 1,9 Theile reine calcinirte Soda (Na_2CO_3) anzuwenden, woraus sich die nöthige Menge einer Soda von geringerem, aber bestimmtem Gehalt leicht berechnen lässt. Von einer 80 procentigen Soda würden auf 100 000 Theile Wasser für einen deutschen Grad der bleibenden Härte 2,4 Theile erforderlich sein. Es ist selbstverständlich, dass die Behandlung mit Kalkwasser genügt, wenn das betreffende Wasser bleibende Härte nicht zeigt.

Die Fällung der die vorübergehende Härte des Wassers bedingenden Bicarbonate des Calciums und Magnesiums durch Kalkmilch erfolgt rascher und vollständiger bei etwas erhöhter als bei gewöhnlicher Temperatur.

Jede nachtheilige Wirkung etwa vorhandenen Magnesiumchlorids wird durch Hinzufügen von Soda aufgehoben. Die auf die obige Weise präparirten, schwach alkalisch reagirenden Wässer greifen die Wandungen der Kessel durchaus nicht mehr an.

Bei der Bildung des Kesselsteins betheiligt sich Calciumsulfat (Gyps) in hervorragender Weise. Dieses Salz ist in dem Vorwärmer leicht auch durch Baryumchlorid oder eine andere lösliche Baryumverbindung zu zerlegen, d. h. in unlösliches Baryumsulfat und ein lösliches Calciumsalz umzuwandeln. Wenn die bleibende Härte des Wassers, was häufig der Fall ist, ausschliesslich oder fast ausschliesslich von gelöstem Calciumsulfat herrührt, so kann

man daher zur Beseitigung derselben an Stelle von Natriumcarbonat auch Baryumchlorid oder eine andere lösliche Baryumverbindung anwenden. Um die erforderliche Menge dieser Agentien festzustellen, muss man eine Schwefelsäurebestimmung in dem Wasser ausführen. Man darf nämlich bei der Berechnung nicht von den Graden der bleibenden Härte ausgehen, da zumal in verunreinigten Wässern neben Calcium- und Magnesiumsulfat vielfach auch Alkalimetallsulfate vorkommen und da durch Baryumsalze nicht nur die an Calcium bezw. Magnesium gebundene Schwefelsäure sondern die Gesammtmenge der im Wasser vorhandenen Schwefelsäure gefällt wird. Auf 1 Theil Schwefelsäure (SO_3) in 100 000 Theilen Wasser sind 2,6 Theile wasserfreies Baryumchlorid ($BaCl_2$) anzuwenden, woraus sich die nöthige Menge eines käuflichen, unreinen, wasserhaltigen Präparats, vorausgesetzt, dass man den Baryumgehalt desselben kennt, leicht berechnen lässt.

Die Baryumverbindungen sind giftig. Man darf daher die mit Baryumchlorid etc. präparirten Wässer unter keinen Umständen zur Bereitung von Speisen, zum Spülen von Essgeschirren etc. benutzen.

Die erläuterte Vorbereitung der Kesselspeisewässer in Vorwärmern ist der Zerlegung der die Kesselsteinbildung veranlassenden Salze im Dampfkessel selbst entschieden vorzuziehen.

Als Fällungsmittel haben sich Kalkmilch und Soda am meisten bewährt, und es hängt von besonderen Umständen ab, ob man die Soda mit Vortheil durch ein lösliches Baryumpräparat ersetzen kann. Vor Anwendung der vielfach in den Handel gebrachten Universalkesselsteinmittel, welche gewöhnlich irrationell zusammengesetzt sind und weit mehr kosten, als der wirkliche Werth beträgt, ist im Allgemeinen dringend zu warnen.

Betriebswässer der Gährungsgewerbe (Brauereien und Brennereien).

Die Erfahrungen der Neuzeit, insbesondere die Arbeiten Hansen's, zeigen immer deutlicher, dass die Reincultur der Hefe für einen glatten Verlauf der Alkoholgährung von grösster Bedeutung ist. Man hat bei den Gährungsgewerben mit grösster Sorgfalt darauf zu achten, dass weder andere Gährungserreger, welche secundäre Fermentationen veranlassen, noch fremdartige organische Substanzen, bei deren durch die vorhandenen Gährungserreger bewirktem Zerfall unliebsame Producte entstehen können, die gährenden, bezw. die für die Gährung vorbereiteten Flüssigkeiten verunreinigen. Es ergiebt sich daraus die

Anforderung: Die beim Betriebe von Brauereien und Brennereien zur Verwendung kommenden Wässer sollen möglichst frei von Mikroorganismen und organischen Substanzen sein.

Wässer, welche grössere Mengen von Calcium- und Magnesiumverbindungen enthalten, verlangsamen und beeinträchtigen das Quellen und Keimen der Gerste; Calciumchlorid und Magnesiumchlorid wirken auf den Keimungsvorgang besonders nachtheilig. Ein beträchtlicher Gypsgehalt des Wassers verringert die Extractausbeute aus dem Malz und setzt den Phosphorsäuregehalt der Würze herab, wodurch wieder die Ernährung der Hefe geschädigt wird. Gypshaltiges Wasser befördert andererseits die Klärung der Würze und wird zumal von englischen Brauern als vortheilhaft für den Brauprocess bezeichnet.

Im Allgemeinen aber dürfte ein weiches reines Wasser für die Gährungsgewerbe am geeignetsten sein.

Wässer für Liqueurfabriken. **Anforderung:** Das in der Liqueurfabrikation zur Verwendung kommende Wasser muss den früher erläuterten Anforderungen an ein gutes Genusswasser entsprechen und möglichst weich sein, weil der Alkohol in harten Wässern Niederschläge erzeugt, welche sich äusserst langsam absetzen und den Liqueuren ein unangenehmes, trübes, opalisirendes Aussehen verleihen.

Betriebswasser der Zuckerfabriken. Die im Wasser vorhandenen Nitrate wirken im hohen Grade melassebildend; auch Sulfate und Alkalimetallcarbonate, weniger Chloride, sind in dieser Beziehung als schädlich zu bezeichnen. Es ergiebt sich daraus die **Anforderung:** Zum Betriebe von Zuckerfabriken sind thunlichst Wässer zu verwenden, welche frei von Nitraten sowie Alkalimetallcarbonaten sind und nur geringe Mengen von Sulfaten enthalten.

Betriebswasser von Papierfabriken. Eisenhaltige Wässer erzeugen Rostflecke und calcium- bezw. magnesiumsalzreiche Wässer wirken zersetzend auf die Harzseifelösung ein. Es ergiebt sich daraus die **Anforderung:** Zum Betriebe von Papierfabriken sind eisenfreie Wässer von möglichst geringen Härtegraden zu verwenden.

W a s s e r f ü r F ä r b e r e i e n, D r u c k e r e i e n u n d B l e i c h e r e i e n. Die genannten Industrien bedürfen grosse Mengen von klarem, farblosem, am besten fliessendem Wasser, welches wesentliche Mengen von Eisenverbindungen nicht enthält und nur geringe Härtegrade zeigt. Der Einfluss, welchen die häufiger in die natürlichen Wässer übergehenden Substanzen bei den verschiedenen Färbeverfahren ausüben, ist zu verschieden, um weiter die Normirung allgemeiner Anforderungen zu gestatten.

W a s s e r f ü r L e i m s i e d e r e i e n. Zum Betriebe der Leimfabrikation bedarf man eines weichen Wassers, da nur dieses die Ausgangsmaterialien ausreichend erschöpft und einen Leim giebt, welcher sich nach dem Trocknen wieder klar auflöst.

Anleitung zur schnellen Auffindung gröberer Verunreinigungen des Wassers.

Wir haben uns bemüht, das vorliegende Werk zu einem zuverlässigen Rathgeber für diejenigen zu gestalten, welche in die Lage kommen, Wasseruntersuchungen anzustellen und sich über die dabei einzuschlagenden Wege zu informiren haben. Ueberall, wo ein bestimmtes Ziel sich auf verschiedenen Wegen erreichen lässt, wo also verschiedene Methoden zum Nachweis bezw. zur Bestimmung desselben Wasserbestandtheiles zur Verfügung stehen, haben wir die Vorzüge und Nachtheile, die Tragweite und Genauigkeit der verschiedenen Verfahrungsweisen möglichst klar zu stellen gesucht, um den Leser in den Stand zu setzen, die für seine Zwecke geeignetste Auswahl zu treffen.

Wir verhehlen uns nun nicht, dass dabei diejenigen auf Schwierigkeiten stossen werden, welche sich mit chemischen und mikroskopischen Untersuchungsmethoden nur wenig beschäftigt haben. Um auch diese Schwierigkeit möglichst aus dem Wege zu räumen, um auch den weniger geübten Untersuchern zu ermöglichen, sich einzuarbeiten und sich schnell und mit einfachen Hülfsmitteln zunächst Aufschluss über gröbere Verunreinigungen der Wässer zu verschaffen, drucken wir unter Anlehnung an die Erörterungen der vorstehenden Capitel noch eine kurze Anleitung zur Wasseruntersuchung ab, wobei natürlich nur einige leicht festzustellende, physikalische, chemische und bakteriologische Eigenschaften des Wassers haben Berücksichtigung finden können.

Eine auf die beschleunigte Untersuchung des Wassers bezügliche Instruction, welche sich in der Praxis bewährt hat, ist von der Kaiserlich Deutschen Admiralität erlassen worden und in einer uns vorliegenden Broschüre: „Anleitung für die Versorgung der Schiffe mit Trinkwasser, I. Untersuchung des Trinkwassers“ zum Abdruck gelangt. Mit gütiger Erlaubniss des Generalarztes der Kaiserlichen Marine, Herrn Dr. Wenzel, legen wir diese Instruction der folgenden Bearbeitung zu Grunde. Den neueren Ergebnissen auf dem Gebiete der bakteriologischen Forschung haben wir durch Einfügung einiger die mikroskopische und bakteriologische Prüfung betreffender Abschnitte nach Möglichkeit Rechnung getragen.

A. Untersuchung der an der Entnahmestelle obwaltenden örtlichen Verhältnisse.

Siehe die auf Seite 648 abgedruckten Erörterungen.

B. Physikalische Untersuchung.

Anforderungen: Siehe die Seite 649 abgedruckten Anforderungen.

Ausführung der Versuche.

1. **Prüfung auf Geschmack:** Man erwärmt etwa 100 ccm Wasser in dem Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) auf 15 bis 20°; ein etwaiger Geschmack ist bei dieser Temperatur am leichtesten zu bemerken.

2. **Prüfung auf Geruch:** Man erwärmt mittelst der Spiritusflamme etwa 100 ccm Wasser in dem Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) auf 50 bis 60°, d. h. also so hoch, dass man den Kolben mit der inneren Fläche der Hand soeben noch berühren kann, ohne sich zu verbrennen. Ein etwaiger Geruch tritt unter diesen Bedingungen am deutlichsten hervor..

3. **Prüfung auf Farbe und Klarheit:** Man füllt ein möglichst langes Probirrohr mit Wasser und sieht von oben durch die Flüssigkeitsschicht auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Man lässt das Wasser, wenn dasselbe getrübt ist, einige Zeit stehen, um zu beobachten, ob die suspendirten Substanzen sich rasch oder langsam absetzen. Schnell zu Boden sinkende Trübungen sind meist mineralischer Natur, rühren zuweilen von unvorsichtigem Schöpfen des betreffenden Wassers her und verdienen in diesem Falle keine besondere Beachtung.

C. Chemische Untersuchung.

Anforderungen: Siehe die Seite 650 bis 657 abgedruckten Anforderungen.

Erläuterung: Von den normalen Bestandtheilen der natürlichen Wässer sind Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums, welche die Härte des Wassers bedingen, Kochsalz und organische Substanzen leicht nachzuweisen, bezw. quantitativ zu bestimmen.

Diese Verbindungen kommen in reinen natürlichen Wässern, wie aus früheren Erläuterungen erhellt, in der Regel nur in geringer Menge, in verunreinigten Wässern dagegen meist in grösserer Menge vor.

Die mit Fäulnissproducten beladenen Wässer geben starke Reactionen auf organische Substanzen und sind ausserdem gewöhnlich daran kenntlich, dass darin 1) die anderen soeben erwähnten normalen Bestandtheile der natürlichen Wässer und darunter zumal Kochsalz in grösserer Menge und 2) die mineralischen Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger organischer Materie: Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak, in leicht und deutlich nachweisbarer Menge auftreten.

Die qualitative Prüfung des Wassers auf die aussergewöhnlichen Bestandtheile: Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak, sowie die quantitative Untersuchung des Wassers auf die normalen Bestandtheile: organische Substanzen, Kochsalz, Carbonate und Sulfate des Calciums und Magnesiums, genügen daher, um gröbere Verunreinigungen des Wassers zu erkennen.

Bei der Interpretation der Versuchsergebnisse muss man den auf Seite 657 abgedruckten Erläuterungen sorgfältig Rechnung tragen. Man hat also bei der Beurtheilung der Beschaffenheit des Wassers sich auf das Gesammtergebniss der Untersuchung zu stützen und darf mithin ein Wasser niemals ohne Weiteres als besonders verunreinigt oder gar als

völlig unbrauchbar erklären, weil darin eine einzige der oben erwähnten Verbindungen in etwas beträchtlicher Menge vorkommt.

a) Qualitative Prüfungen.

1. **Prüfung auf Salpetersäure:** Sehr verdünnte Lösungen von Salpetersäure färben wässerige Brucinlösung nach dem Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure roth. Der Grad der Färbung ist je nach dem Gehalt an Salpetersäure verschieden.

Man versetzt vier Tropfen des zu prüfenden Wassers in einem weissen Porzellanschälchen mit vier Tropfen Brucinlösung. Dem Gemische fügt man nach und nach acht bis zehn Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu.

Ist Salpetersäure in erheblicherer Menge vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit deutlich roth.

Kleine Mengen von Salpetersäure (2 bis 3 Theile in 100 000 Theilen Wasser) braucht man nicht zu beachten.

Um sich ein Urtheil darüber zu bilden, ob das geprüfte Wasser eine grössere Menge von Salpetersäure enthält, vergleicht man die eingetretene Reaction mit derjenigen, welche unter genau gleichen Bedingungen in einer Salpeterlösung von der oben angegebenen Concentration hervorgerufen wird. Zu dem Ende versetzt man vier Tropfen der Salpeterlösung in einem zweiten weissen Porzellanschälchen in gleicher Weise wie oben mit Brucinlösung und concentrirter Schwefelsäure. Erst wenn die Reaction in dem geprüften Wasser sich stärker als in der Controlflüssigkeit erweist, hat man diesen Befund bei dem Gesammturtheil über die Beschaffenheit des Wassers zu berücksichtigen.

Die concentrirte Schwefelsäure muss selbst absolut frei von Salpetersäure sein, was von Zeit zu Zeit festgestellt wird, indem man vier Tropfen der Brucinlösung mit 8 bis 10 Tropfen der concentrirten Schwefelsäure in einem weissen Porzellanschälchen zusammenfliessen lässt. Es darf hierbei nicht die geringste Rothfärbung eintreten. Erforderlichen Falls ist die concentrirte Schwefelsäure durch mehrstündiges Erhitzen in einer Porzellanschale, wobei sich schwere Schwefelsäuredämpfe entwickeln müssen, von der vorhandenen Salpetersäure zu befreien.

2. **Prüfung auf salpetrige Säure:** Salpetrige Säure wirkt, wenn man sie aus ihren Salzen durch Schwefelsäure in Freiheit setzt, auf hinzugefügte Jodkaliumlösung unter Jodausscheidung ein. Freies Jod färbt hinzugesetzte Chlorzinkstärkelösung blau.

Dieselbe Bläuung tritt jedoch unter den angegebenen Bedingungen in Ausnahmefällen auch bei Abwesenheit von salpetriger Säure ein —, wenn nämlich grössere Mengen von Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen) im Wasser zugegen sind. Im letzteren Falle hat daher die Prüfung auf salpetrige Säure als unzuverlässig zu unterbleiben.

Man überzeugt sich zunächst von der Abwesenheit von Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen), indem man in einem Reagirglase etwa 20 ccm Wasser mit 3 bis 4 Tropfen Salzsäure und 4 bis 5 Tropfen einer Lösung von Ferrocyankalium (gelbem Blutlaugensalz) versetzt und umschüttelt. Ferriverbindungen geben sich durch Blaufärbung der Flüssigkeit oder durch einen Niederschlag von Berliner Blau zu erkennen.

Erst nachdem die Abwesenheit deutlich nachweisbarer Mengen von Eisenoxydverbindungen sich ergeben hat, schreitet man zur Prüfung auf

salpetrige Säure. Man misst mit dem Messcylinder (Nr. 6 der Geräthe) 20 ccm Wasser ab, giesst dasselbe in ein reines Reagirglas, fügt 1 ccm Chlorzinkstärkelösung, 1 ccm Jodkaliumlösung sowie ½ ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und lässt die Flüssigkeit an einem vor dem directen Sonnenlicht geschützten Orte 15 Minuten stehen.

Tritt innerhalb dieser Zeit eine deutliche Bläuung ein, so sind in dem Wasser beachtenswerthe Mengen von salpetriger Säure enthalten. Eine später eintretende Bläuung braucht dagegen nicht berücksichtigt zu werden, da dieselbe entweder von ganz unerheblichen Mengen salpetriger Säure oder durch eine vom Licht veranlasste Zersetzung der Jodkaliumlösung hervorgerufen wird.

Die Jodkaliumlösung muss vollständig rein, namentlich frei von ungebundenem Jod und von Jodsäure sein; sie ist daher von Zeit zu Zeit zu prüfen, indem man 20 ccm reines destillirtes Wasser in der soeben angegebenen Weise behandelt. Bei 15 Minuten langem Stehen darf eine Blaufärbung nicht eintreten.

Salpetrige Säure findet sich in leicht und deutlich nachweisbarer Menge nur in stark verunreinigten Wässern. Spuren davon treten allerdings zuweilen auch im Regenwasser auf und können damit in andere Wässer gelangen; es ist aus diesem Grunde einer nicht rasch und deutlich auftretenden Reaction kein Gewicht beizulegen.

3. **Prüfung auf Ammoniak**: Sehr verdünnte Ammoniaklösungen geben mit einer Lösung von Quecksilberjodid in überschüssigem Jodkalium, welche freies Kaliumhydrat enthält (Nessler's Reagens), eine gelbe Färbung oder einen gelbrothen Niederschlag, welche von gebildetem Quecksilberammoniumjodid herrühren.

Wässer, welche Bicarbonate des Calciums bezw. Magnesiums in grösserer Menge enthalten, geben bereits mit freiem Kaliumhydrat Niederschläge von Calcium- bezw. Magnesiumcarbonat, welche meist weiss, in einigen Fällen aber auch gelb oder graugelb gefärbt sind. Durch Nessler's Reagens wird daher die Anwesenheit von Ammoniak erst nachgewiesen, wenn dadurch farblose Wässer gefärbt, oder wenig gefärbte Wässer unzweideutig tiefer gelb gefärbt werden, oder wenn dadurch ein deutlich gelbrother Niederschlag erzeugt wird.

Man misst mit dem Messcylinder (Nr. 6 der Geräthe) 20 ccm Wasser ab, bringt dasselbe in ein reines, mit ammoniakfreiem Wasser wiederholt ausgeschwenktes Reagirglas, fügt mittelst der Pipette (Nr. 7 der Geräthe) ½ ccm Nessler'sches Reagens hinzu und beobachtet, ob die Flüssigkeit bei 15 Minuten langem Stehen sich deutlich gelb oder deutlich tiefer gelb oder gelbroth färbt bezw. ob in derselben ein rothgelber Niederschlag entsteht.

Nur wenn eine dieser Erscheinungen eintritt, ist Ammoniak mit Bestimmtheit nachgewiesen und zwar in einem bei der Beurtheilung des Wassers beachtenswerthen Grade. Ein entstehender weisser oder hellgelb gefärbter Niederschlag ist nicht zu berücksichtigen.

Vorheriges Filtriren des Wassers ist bei der Prüfung auf Ammoniak zu vermeiden, da das Filtrirpapier meist ammoniakhaltig ist. Wie salpetrige Säure, so kommt Ammoniak ebenfalls spurenweise im Regenwasser vor und kann mit letzterem auch in andere Wässer gelangen. Die aus dieser Quelle stammenden Ammoniakmengen sind jedoch zu gering, um die vorgeschriebene deutliche Reaction zu geben.

b) Quantitative Untersuchung.

1. Bestimmung der durch organische Substanzen veranlassten Oxydirbarkeit des Wassers. Diese Bestimmung beruht auf der Eigenschaft der organischen Substanzen, durch Sauerstoff in einfachere Verbindungen umgewandelt zu werden; man benutzt dazu Lösungen von Kaliumpermanganat, welche roth sind und welche, wenn sie zu einem mit Schwefelsäure angesäuerten, organische Substanzen enthaltenden Wasser gefügt werden, bei dem Erhitzen unter Abgabe von Sauerstoff sich zersetzen und entfärben. Aus der Menge der entfärbten Chamäleonlösung von bestimmtem Gehalt lässt sich ersehen, ob ein Wasser beträchtliche oder nur unerhebliche Mengen organischer Substanzen enthält.

Oxalsäure wird durch Kaliumpermanganat in Kohlensäure und Wasser unter Aufnahme von Sauerstoff umgewandelt und zwar ist zur Oxydation von 1 Gewichtstheil Oxalsäure ein bestimmtes und bekanntes Gewicht von Kaliumpermanganat erforderlich. Diese Eigenschaft wird benutzt, um die Chamäleonlösung einzustellen, d. h. ihren Wirkungswerth zu ermitteln und den letzteren von Zeit zu Zeit zu controliren, indem man feststellt, wie viel von der Chamäleonlösung erforderlich ist, um eine Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalt zu oxydiren. Die Oxydation ist beendigt, sobald die mit Schwefelsäure angesäuerte und erwärmte Oxalsäurelösung roth gefärbt wird.

Die organischen Stoffe zersetzen Kaliumpermanganat nicht in glatter Weise; man wendet daher stets überschüssige Kaliumpermanganatlösung an, zersetzt den Ueberschuss durch eine bestimmte Menge Oxalsäurelösung und stellt fest, wie viel Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation der dabei unzersetzt gebliebenen Oxalsäurelösung noch erforderlich ist. Von der gesammten Menge des hinzugefügten Kaliumpermanganats zieht man diejenige Menge ab, welche zur Oxydation der Oxalsäure erforderlich war, und ermittelt so diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der organischen Substanzen verbraucht worden ist.

Man misst mittelst des Messcylinders (Nr. 6 der Geräthe) 50 ccm Wasser ab und bringt es in den sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgespülten Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe).

Man fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure und aus der Bürette (Nr. 10 der Geräthe) 5 ccm Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt das Gemisch auf der Spirituslampe und erhält es 10 Minuten lang in gelindem Sieden.

Man versetzt danach die Flüssigkeit mit 5 ccm Oxalsäurelösung, schüttelt bis zur Entfärbung und Klärung und tröpfelt nunmehr aus der graduirten Bürette, nachdem man sich den Stand der Flüssigkeit in derselben gemerkt hat, vorsichtig so lange Kaliumpermanganatlösung zu der heissen Flüssigkeit, bis der letzte Tropfen eine mindestens 5 Minuten lang bleibende, schwache Rothfärbung bewirkt.

Man zieht von der Summe der angewandten Cubikcentimeter Permanganatlösung diejenige Menge ab, welche zur Oxydation der hinzugefügten 5 ccm Oxalsäurelösung erforderlich war, und erhält so die Anzahl von Cubikcentimetern Permanganatlösung, welche zur Oxydation der in 50 ccm Wasser vorhandenen organischen Substanzen verwandt worden sind.

5 ccm der titrirten Oxalsäurelösung gebrauchen zu ihrer Oxydation genau 1,58 mg festes Kaliumpermanganat; so viel von letzterem ist also in derjenigen Menge Permanganatlösung enthalten, welche bei der weiter unten beschriebenen Ermittelung des Wirkungswerthes der Kaliumperman-

ganatlösung zur Oxydation von 5 ccm der titrirten Oxalsäurelösung thatsächlich verbraucht worden ist.

Um nun den Gehalt an festem Kaliumpermanganat in der zur Oxydation der organischen Substanzen des Wassers verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern der Permanganatlösung zu ermitteln, multiplicirt man dieselbe mit $\frac{1,58}{x}$, wobei x die zur Oxydation von 5 ccm Oxalsäurelösung erforderliche Menge Permanganatlösung bedeutet. Hieraus ergeben sich die Milligramme festen Kaliumpermanganats für die in 50 ccm oder in 50 g Wasser vorhandenen organischen Substanzen. Durch Multiplication mit 2 wird das Resultat für 100 g Wasser gefunden, und da 100 g Wasser 100 000 mg entsprechen, so ermittelt man damit die Theile Kaliumpermanganat, welche zur Oxydation der in 100 000 Theilen Wasser enthaltenen organischen Stoffe verwandt worden sind.

Beispiel:

Angewandt:	Wasser	50 ccm
Hinzugefügt:	Kaliumpermanganatlösung	5 ccm
„	Oxalsäurelösung	5 ccm
„	Nach dem Kochen Kaliumpermanganatlösung	2,8 ccm

Demnach verbraucht an Permanganatlösung 5 + 2,8 = 7,8 ccm.

Bei diesem Beispiel wird angenommen, dass 5 ccm Oxalsäurelösung 5,5 ccm Permanganatlösung entsprechen; mithin sind 5,5 ccm abzuziehen.

Es sind demnach zur Oxydation der organischen Substanzen in 50 ccm Wasser an Permanganatlösung verwandt . . . . 2,3 ccm.

Diese entsprechen gemäss obiger Erläuterung $\frac{2,3 \cdot 1,58}{5,5}$, = 0,66 mg Kaliumpermanganat. Die in 100 g Wasser enthaltenen organischen Stoffe haben also 2 × 0,66 mg = 1,32 mg festes Kaliumpermanganat reducirt. Es sind mithin zur Oxydation der in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen organischen Stoffe 1,32 Theile festen Kaliumpermanganats erforderlich gewesen.

Wenn zur Oxydation der organischen Stoffe in 100 000 Theilen Wasser mehr als ein Theil festes Kaliumpermanganat nothwendig ist, so ist dieser Befund bei der Beurtheilung des Wassers in Betracht zu ziehen.

Bei der Kaliumpermanganatlösung, welche sich zwar leicht verändert, aber dadurch nicht unbrauchbar wird, ist von Zeit zu Zeit für den Ausdruck $\frac{1,58}{x}$ die Zahl x von Neuem zu ermitteln, d. h. also festzustellen, in wie viel Cubikcentimetern dieser Lösung 1,58 mg festen und unzersetzten Kaliumpermanganats wirklich enthalten sind. Zu diesem Zwecke erhitzt man 45 ccm reines destillirtes Wasser in dem Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) mit 5 ccm der Oxalsäurelösung und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden und setzt darauf von der Permanganatlösung in der oben beschriebenen Weise so viel hinzu, bis der letzte Tropfen in der Flüssigkeit eine mindestens 5 Minuten lang bleibende schwache Röthung bewirkt. Man erfährt so die Cubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung, welche 5 ccm Oxalsäurelösung entsprechen und welche man als x in den Ausdruck $\frac{1,58}{x}$ einzusetzen hat.

2. Bestimmung des Kochsalzes: Kochsalzlösungen geben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von

Chlorsilber. Zur Zersetzung einer bestimmten Menge Kochsalz ist eine bestimmte Menge Silbernitrat erforderlich. Das Ende der Zersetzung ist leicht zu erkennen, wenn man dem Gemisch eine kleine Menge Kaliumchromatlösung hinzugesetzt hat. Es färbt sich, sobald alles Kochsalz zersetzt worden ist, der weisse Niederschlag durch gebildetes chromsaures Silber gelb. Wendet man nun eine bestimmte Wassermenge und eine Silberlösung von bestimmtem Gehalt an, so ergiebt sich der Kochsalzgehalt des Wassers unmittelbar aus der Menge der bis zur Erzeugung eines gelben Niederschlages erforderlichen Silberlösung.

Man misst mittelst des Messcylinders (Nr. 6 der Geräthe) 50 ccm Wasser ab, bringt es in den gut mit destillirtem Wasser ausgeschwenkten Kolben (Nr. 9 der Geräthe), fügt drei Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und lässt unter Umschütteln aus der Bürette (Nr. 10 der Geräthe) titrirte Silberlösung hinzutropfen, bis der entstehende, anfangs weisse Niederschlag eine schwach gelbrothe Färbung annimmt, welche beim Schütteln nicht mehr verschwindet.

1 ccm Silberlösung zersetzt 5,85 mg Kochsalz. Multiplicirt man daher die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 5,85, so erhält man die in 50 g Wasser vorhandenen Milligramme Kochsalz und durch Multiplication mit 2 den in 100 000 Theilen Wasser vorhandenen Kochsalzgehalt.

Beispiel:

Zur Zersetzung des Kochsalzes in 50 ccm Wasser sind 0,8 ccm Silberlösung verbraucht worden; in diesen 50 ccm sind mithin $0{,}8 \times 5{,}85 = 4{,}68$ mg oder in 100 000 Theilen $4{,}68 \times 2 = 9{,}36$ Theile Kochsalz enthalten.

Wenn ein Wasser mehr als 6 Theile Kochsalz in 100 000 Theilen enthält, so ist dieser Befund bei der Beurtheilung einer etwaigen Verunreinigung in Betracht zu ziehen.

3. **Bestimmung der Gesammthärte:** In Wasser gelöste Calcium- und Magnesiumsalze geben mit Seifelösung einen weissen Niederschlag von fettsaurem Calcium bezw. Magnesium. Die Zersetzung ist beendet, sobald das Wasser beim Schütteln schäumt. Wenn man nun eine Seifelösung anwendet, von welcher ein bestimmtes Volum im Stande ist, eine genau bekannte Menge eines gelösten Calciumsalzes zu zersetzen, so lässt sich in einer bestimmten Menge Wasser der Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen, als Kalk, d. h. Calciumoxyd berechnet, ermitteln.

Man füllt das Stöpselglas (Nr. 12 der Geräthe) genau bis zur Marke (40 ccm) mit Wasser und stellt es verstöpselt zur Seite.

Man füllt mit der Seifelösung die Tropfbürette (Nr. 11 der Geräthe) bis zum obersten Theilstrich, indem man einen spitzigen Glasstab in die grössere Oeffnung einsenkt und an demselben die Seifelösung langsam herunterfliessen lässt. Der Innenraum der Bürette ist so graduirt und die Concentration der Seifelösung so gewählt, dass jeder Theilstrich 1 französischen Härtegrade, d. h. 1 Theil Calciumcarbonat in 100 000 Theilen Wasser, entspricht.

Man fasst die Bürette mit Daumen und Mittelfinger der rechten Hand, schliesst die grössere Oeffnung mit dem Zeigefinger, bringt die kleinere Ausflussöffnung in den Hals der in die linke Hand genommenen Flasche (Nr. 12 der Geräthe), welche die zu prüfende Wasserprobe enthält und lässt etwa bis zum fünften Theilstrich unter entsprechender Neigung und Lüftung des Zeigefingers von der Seifelösung einfliessen. Man verstöpselt

nunmehr die Flasche wieder und schüttelt stark mit auf- und abwärtsgehenden Bewegungen.

Zeigt sich nach dem Schütteln kein feinblasiger Schaum, so tropft man unter wiederholtem Schütteln langsam von Neuem Seifelösung hinzu, bis durch den letzten Tropfen der gewünschte zarte, 5 Minuten lang stehende Schaum erzeugt wird.

Die Zahl, welche dem Stand der Seifelösung bei senkrechter Haltung der Bürette entspricht, zeigt unmittelbar die französischen Härtegrade in 100 000 Theilen Wasser an. Zur Umrechnung der französischen in deutsche Härtegrade, d. h. Theile Kalk in 100 000 Theilen Wasser, multiplicirt man die Zahl der ersteren mit 0,56.

Sollten mehr als 22 Grade Seifelösung bis zur Schaumbildung erforderlich sein, so muss der Versuch wiederholt werden, weil sich über 22 hinaus Fehlerquellen ergeben. Man verdünnt bei dem neuen Versuch das zu untersuchende Wasser entsprechend mit destillirtem Wasser und multiplicirt mit dem Verdünnungscoëfficienten.

Beispiel:

Angewendet sind 10 ccm Wasser, mit destillirtem Wasser zu 40 ccm verdünnt; verbraucht sind 10 Grade Seifelösung, Gesammthärte $= 10 \times 4 = 40$ Grade französische $= 40 \times 0{,}56 = 22{,}4$ deutsche Grade.

Die verunreinigten Wässer zeigen in der Regel hohe Härtegrade. Als Anzeichen stattgefundener Verunreinigung verdient die Härte eines Wassers Beachtung, wenn sie 36 französische oder 20 deutsche Härtegrade überschreitet.

4. **Bestimmung der bleibenden Härte** (Prüfung auf Schwefelsäure). Die in dem Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, welche die Gesammthärte des Wassers bedingen, bestehen gewöhnlich aus Bicarbonaten und Sulfaten des Calciums und Magnesiums. Durch Kochen werden die genannten beiden löslichen Bicarbonate in unlösliche Carbonate umgewandelt. Die in Lösung verbleibenden Sulfate des Calciums und Magnesiums und Spuren von Calciumcarbonat bedingen in der Regel allein die bleibende Härte des Wassers. In verunreinigten Wässern finden sich häufig Sulfate der Alkalimetalle neben schwefelsaurem Calcium und Magnesium; der grössere Theil der in unreinen Wässern vorhandenen Schwefelsäure ist aber in der Regel an Calcium und Magnesium gebunden. Die Bestimmung der bleibenden Härte giebt daher gewöhnlich annähernden Aufschluss über den Minimalgehalt eines Wassers an Schwefelsäure.

Der Bestimmung der bleibenden Härte hat eine qualitative Prüfung auf Schwefelsäure voranzugehen. Zu dem Ende versetzt man in einem Reagirglase etwa 20 ccm Wasser mit 5 Tropfen Salzsäure und 8 bis 10 Tropfen Chlorbaryumlösung; bei Anwesenheit von Schwefelsäure entsteht eine weisse Fällung von Baryumsulfat.

Nur wenn bei der vorstehenden Probe ein deutlicher Niederschlag erhalten wurde, hat man nöthig, zur Bestimmung der bleibenden Härte zu schreiten, welche in dem ausgekochten Wasser genau in derselben Weise wie die Bestimmung der Gesammthärte in dem ungekochten Wasser ausgeführt wird.

Man bringt dabei 100 ccm Wasser in den Kochkolben (Nr. 9 der Geräthe) und erhitzt während einer halben Stunde zum gelinden Sieden, indem man

von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Schliesslich bringt man das Ganze in den Messcylinder Nr. 6, füllt mit destillirtem Wasser genau bis zur 100 ccm-Marke auf, filtrirt und bestimmt in 40 ccm des Filtrats die Härte nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode.

Die so bestimmten französischen Härtegrade werden wiederum durch Multiplication mit 0,56 auf deutsche Härtegrade reducirt; von letzteren werden zwei, als durch das in Lösung gebliebene kohlensaure Calcium bedingt, abgezogen. Der Rest, mit 1,43 multiplicirt, ergiebt die Theile Schwefelsäure, welche in 100 000 Theilen Wasser an Calcium und Magnesium gebunden vorhanden sind.

Beispiel:

Die bleibende Härte ist zu 12 französischen oder $12 \times 0,56 = 6,72$ deutschen Härtegraden gefunden worden. Dieselben entsprechen $6,72 - 2 = 4,72 \times 1,43 = 6,75$ Theilen Schwefelsäure in 100 000 Theilen Wasser.

Die bleibende Härte ist bei der Beurtheilung der Verunreinigung des Wassers zu berücksichtigen, wenn dieselbe mehr als 16 französische = 9 deutsche Härtegrade beträgt, oder mit anderen Worten, wenn in 100 000 Theilen Wasser mehr als $9 - 2 = 7 \cdot 1,43 = 10$ Theile an Calcium oder Magnesium gebundene Schwefelsäure vorhanden sind.

Zu der etwa zwei Stunden in Anspruch nehmenden Ausführung der im Vorstehenden erläuterten physikalischen und chemischen Versuche bedarf man eines Reagentienkastens mit nachstehendem Inhalt:

a. Geräthe.

1. 12 grössere Reagirgläser von etwa 25 ccm Inhalt und 15 cm Länge.
2. 1 zusammenlegbares Gestell aus Weissblech für 6 Reagirgläser.
3. 3 Drahtnetze.
4. 2 Glastrichter von 8 cm oberem Durchmesser.
5. 3 Glasstäbe und 1 Glasrohr von 20 cm Länge, an der einen Seite etwas zugespitzt.
6. 1 Messcylinder von 100 ccm Inhalt und 1 ccm Theilung zum Abmessen der Wasserproben.
7. 1 Pipette von 10 ccm Inhalt und $\frac{1}{10}$ ccm Theilung zum Abmessen der Reagentien; nach jedesmaligem Gebrauch sorgfältig mit destillirtem Wasser zu reinigen; vor Abmessung von Oxalsäurelösung mit $\frac{1}{2}$ ccm dieser Lösung sorgfältig auszuschwenken.
8. 2 flache weisse Porzellanschalen, 1 von 75 und 1 von 85 mm oberem Durchmesser.
9. 2 Kochkolben von 150 ccm Inhalt.
10. 2 Tropfbüretten von 10 ccm Inhalt und $\frac{1}{10}$ ccm Theilung, die eine für die Chamäleon-, die andere für die Silberlösung bestimmt; die erstere ist, wenn nicht ganz trocken, jedesmal vorher mit $\frac{1}{2}$ ccm Chamäleonlösung auszuschwenken und nach dem Gebrauch sorgfältig, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, zu reinigen. Für beide Lösungen kann auch dieselbe Bürette dienen, wenn sie jedesmal sorgfältig gereinigt und mit kleinen Mengen der Lösung ausgeschwenkt wird.

11. 1 Tropfbürette (Hydrotimeter) für Seifelösung.
12. 1 Stehcylinder mit Glasstöpsel von 75 ccm Inhalt mit Marke bei 40 ccm.
13. 1 korkzieherartig gewundener starker Eisendraht zur Reinigung der Gläser mittelst Filtrirpapier.
14. 1 Buch gutes Filtrirpapier.
15. 1 Spirituslampe von Glas mit Glaskapsel.
16. 1 zusammenlegbarer Dreifuss.
17. 1 Spirituslampe nach Berzelius.

b. Reagentien.

In Flaschen mit Glasstöpsel von 200 ccm Inhalt (Nr. 8 und 10 sind von blauem Glase):

1. Brucinlösung (1 : 800 destillirtes Wasser).
2. Concentrirte Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht (salpetersäurefrei; über die Prüfung siehe S. 678).
3. Verdünnte Schwefelsäure; wird frisch bereitet, indem man 50 ccm der concentrirten Säure im dünnen Strahl in 150 ccm destillirtes Wasser fliessen lässt.
4. Salpeterlösung (0,04 g im Liter); hält sich unverändert.
5. Jodkaliumlösung (1 : 400); wird, wenn verdorben, durch Auflösen von 0,5 g Jodkalium in 200 ccm destillirten Wassers bereitet. Ueber Prüfung auf Reinheit des Jodkaliums siehe S. 679.
6. Chlorzinkstärkelösung; wird, wenn verdorben, wieder bereitet, indem man 1 g Kartoffelstärke mit 10 ccm destillirten Wassers anrührt und die erhaltene Milch mit einer Auflösung von 5 g Chlorzink in 40 ccm Wasser unter zeitweisem Ersetzen des verdampften Wassers kocht, bis die Flüssigkeit fast klar geworden ist; man füllt alsdann auf 200 ccm auf, lässt die Lösung kurze Zeit sich absetzen und filtrirt in das Standgefäss.
7. Nessler'sches Reagens; wird, wenn verbraucht oder verdorben, wieder bereitet, indem man einer Auflösung von 10 g Jodkalium in 20 ccm destillirten Wassers so lange eine concentrirte heisse Lösung von 6 g Quecksilberchlorid (Sublimat) hinzusetzt, bis der dadurch erzeugte Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen; dann fügt man eine Auflösung von 30 g Kaliumhydrat in 60 ccm Wasser hinzu, lässt das Ganze kurze Zeit stehen, verdünnt darauf mit destillirtem Wasser auf 200 ccm, lässt den in der Flüssigkeit vorhandenen Niederschlag sich vollständig absetzen und bringt die klaren Antheile der Lösung in die Standflasche. Filtriren der Lösung ist nicht statthaft, siehe S. 679. Bei langem Stehen bilden sich gelbrothe Niederschläge, wodurch die Wirkung indessen nicht beeinträchtigt wird. Man verwendet die darüber stehende klare Flüssigkeit.
8. Titrirte Oxalsäurelösung (0,63 g im Liter, $^1/_{100}$ normal); hält sich wenn an einem vor Licht geschützten Orte aufbewahrt, länger als $^1/_2$ Jahr unverändert; nach Ablauf dieser Zeit muss sie neu bereitet werden, indem man 0,315 g krystallisirte reine Oxalsäure in 500 ccm*) destillirten Wassers löst.

---

*) Was die Standgefässe von 200 ccm Inhalt nicht fassen, wird weggeschüttet.

9. Titrirte Kaliumpermanganatlösung (0,34 g im Liter, annähernd $^{1}/_{100}$ normal); wird neu bereitet, indem man 0,17 g krystallisirtes Kaliumpermanganat in 500 ccm *) destillirten Wassers löst. Ueber Ermittelung des Verhältnisses, in welchem die Wirkung der so bereiteten Lösung zur titrirten Oxalsäurelösung steht, siehe Seite 681.
10. Titrirte Silbernitratlösung (17 g im Liter, $^{1}/_{10}$ normal); hält sich an einem vor Licht geschützten Orte unverändert; wird frisch bereitet, indem man 4,25 g geschmolzenes Silbernitrat in 250 ccm chlorfreien destillirten Wassers löst.

In Flasche mit Glasstöpsel von 500 ccm Inhalt:

11. Titrirte Seifelösung; 2,4 ccm zersetzen 8,8 mg Calciumcarbonat; hält sich jahrelang unverändert; etwaige Flockenbildung wird durch Erwärmen im Warmwasserbade beseitigt.

In Flaschen mit Glasstöpsel von 50 ccm Inhalt:

12. Ferrocyankaliumlösung (gelbes Blutlaugensalz 1 : 20).
13. Chlorbaryumlösung (1 : 10).
14. Lösung von neutralem gelbem Kaliumchromat (1 : 20).

D. Mikroskopische Untersuchung.

Anforderung: Siehe die Seite 659 abgedruckten Anforderungen.

Das Wasser wird unter sorgfältiger Vermeidung jeder Verunreinigung (siehe Seite 612) in sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen oder ausgekochte Medicinflaschen gefüllt und von dort in ein Spitzglas übertragen. Die suspendirten gröberen Stoffe senken sich nach 12 bis 24 Stunden zu Boden; ihnen folgen die meisten der belebten Wesen.

Nach geschehener Sedimentirung führt man eine Pipette, deren obere Oeffnung man mit dem Zeigefinger geschlossen hält, bis auf den Boden des Glases, lüpft den Finger einen Augenblick, schliesst wieder und bringt einen Tropfen des in die Pipette aufgestiegenen Bodensatzes auf ein Deckgläschen. Dieses legt man mit dem Tropfen nach unten entweder auf einen gewöhnlichen Objectträger oder man deckt dasselbe auf den Ausschliff eines „hohlen" Objectträgers und beobachtet den „hängenden" Tropfen. In beiden Fällen ist zuerst mit 100facher Vergrösserung und enger Blende und dann erst mit stärkeren Vergrösserungen und weiterer Blende zu untersuchen.

Einer Färbung dieses „Bodensatztropfens" bedarf es in den meisten Fällen nicht.

In erster Reihe ist die Beobachtung darauf zu richten, ob nicht Substanzen, welche der menschlichen Oekonomie entstammen, im Wasser vorhanden sind.

Leicht erkennbare Stoffe dieser Art sind Küchenabfälle oder Kothreste. Findet man Kartoffelschalen, gekochte Stärkekörner u. dergl. in einem Wasser, so hat eine Verunreinigung desselben mit Küchenabfällen stattgefunden; das Eindringen von Koth in das Wasser wird dargethan durch das Auffinden der Eier bezw. Larven von Eingeweidewürmern oder durch

*) Was die Standgefässe von 200 ccm Inhalt nicht fassen, wird weggeschüttet.

das Auffinden von unverdauten Fleischpartikelchen; letztere erscheinen als durch Gallenfarbstoff intensiv gelb gefärbte Schollen, welche oft noch Längs- oder Querstreifung zeigen. Auch der Schlamm des Wassers ist, da die Fleischpartikel sich leicht zu Boden setzen, eventuell darauf hin zu untersuchen.

Ein Wasser, welches viele niedere Thiere oder chlorophyllfreie Pflanzen (Fadenbakterien etc.) enthält, ist je nach der Menge derselben als minderwerthig oder als unbrauchbar zu bezeichnen. Ein Wasser, in welchem Stoffe gefunden werden, die dem menschlichen Haushalte entstammen, ist als Genusswasser zu verwerfen.

E. Bakteriologische Untersuchung.

Anforderungen: Siehe die Seite 660 bis 670 abgedruckten Anforderungen, zumal die gesperrt gedruckten Sätze.

1. **Die Bestimmung der Zahl der Mikroorganismen im Cubikcentimeter Wasser:** Das zu untersuchende Wasser ist in sterilisirten Gefässen so aufzusammeln, dass Verunreinigungen ausgeschlossen bleiben. Bei frei vortretenden Quellen lässt man das Wasser möglichst dicht an der Austrittsstelle in die Gefässe einlaufen, bei Brunnenwässern pumpt man vor dem Füllen etwa 5 bis 10 Minuten lang ab und bei den übrigen Wässern schöpft man ungefähr 10 cm unter der Oberfläche und mindestens ½ bis 1 m vom Rande des Wassers entfernt.

Die Untersuchung muss der Einfüllung möglichst unmittelbar folgen. Ist das nicht möglich, so werde das Gefäss mit dem zu untersuchenden Wasser in Eis aufbewahrt.

Um den Gehalt des Wassers an Bakterien einigermaassen schätzen zu können, lässt man einen Tropfen auf dem Deckgläschen eintrocknen.

Darauf wird das Präparat mit der Seite, auf welcher der Wassertropfen eingetrocknet war, nach oben zweimal rasch durch die Flamme eines Bunsenbrenners oder dreimal durch die Flamme einer Spirituslampe gezogen und dann mit der erwähnten Seite nach unten auf Methylenblaulösung gelegt. Nach genügender Färbung untersucht man das Präparat unter dem Mikroskop bei Anwendung der Oelimmersion, des schwachen Oculars und der vollen Beleuchtung, wobei besonders die Mikroorganismen ins Auge zu fassen sind; die meisten derselben liegen an dem Rande des Tropfens.

Findet man wenig oder gar keine Mikroorganismen, so entnimmt man mit sterilisirter Pipette 1 ccm des Wassers und fügt denselben der in einem Reagensröhrchen befindlichen und bis auf 30° erwärmten Nährgelatine hinzu. Ein zweites Röhrchen mit Nährgelatine wird mit ½ ccm des fraglichen Wassers versetzt. Vermuthet man viel Bakterien, so ist es räthlich, dem ersten Röhrchen nur ½ ccm und dem zweiten Röhrchen nur einen oder zwei Tropfen Wasser hinzuzufügen. Die Zahl der Tropfen, welche einem Cubikcentimeter der Pipette entspricht, muss durch Abzählen gefunden werden.

Den Rest der zu untersuchenden Flüssigkeit, bezw. 100 bis 200 ccm derselben, schüttet man zweckmässig in ein Spitzglas, bedeckt letzteres mit einer reinen Glasplatte und lässt 24 Stunden ruhig stehen, um den während dieser Zeit erhaltenen Bodensatz nach Abschnitt D. auf der vorhergehenden Seite der mikroskopischen Prüfung zu unterwerfen.

Die mit Nährgelatine und den angegebenen Wassermengen beschickten Röhrchen werden auf sterilisirte Glasplatten ausgegossen. Die Glasplatten müssen horizontal liegen und möglichst abgekühlt sein. Zweckmässig benutzt man dazu das Seite 619 abgebildete Stativ.

Nachdem die Gelatine auf den Glasplatten erstarrt ist, werden dieselben in eine feuchte Kammer gebracht. Diese stellt man sich aus zwei in einander passenden Glasschalen (Käseglocke) her. Der Boden der unteren Schale wird mit einer Lage angefeuchteten Filtrirpapiers bedeckt. Die Platten selbst legt man auf Glasbänkchen (Seite 609). Fehlen Glocken, so legt man die Platten zwischen zwei tiefe Teller, und bringt etwas mehr angefeuchtetes Filtrirpapier in den unteren Teller. Glasbänkchen sind in diesem Falle überflüssig.

Die Glocken mit den Platten werden drei bis acht Tage lang in einen Raum gestellt, dessen Temperatur ungefähr 20° C. beträgt.

In gewissen Fällen, wenn man z. B. ausserhalb des Laboratoriums arbeiten muss, ist es nützlich, das eben angegebene Verfahren etwas zu modificiren. Man kann statt der Glasplatten sterilisirte, flache, etwa $1\frac{1}{2}$ cm hohe, 12 cm weite Glasschalen benutzen, in welche man die mit dem zu untersuchenden Wasser gemischte Nährgelatine giesst. Etwas grössere, ebenfalls sterilisirte Glasschalen vermitteln den Verschluss, indem sie über die unteren gestülpt werden. Man kann ferner auch nach der sogenannten Rollröhrchen-Methode verfahren. Man schliesst die mit dem fraglichen Wasser und verflüssigter Nährgelatine beschickten Röhrchen ausser mit dem Wattepfropf noch mit einer Gummikappe. Dann legt man die Röhrchen in Eiswasser oder kaltes Wasser und dreht sie in demselben so lange um die Längsaxe, bis die Gelatine in dünner Schicht an den Wänden erstarrt ist. Man muss Acht geben, dass dabei die Gelatine nicht mit dem Wattepfropfen in Berührung kommt.

Man controlirt die Platten täglich und achtet hauptsächlich darauf, ob verflüssigende Bakterien ein baldiges Zählen nothwendig machen. Wenn angängig, zählt man nicht vor dem vierten oder fünften Tage, weil erst um diese Zeit die meisten der in der Gelatine eingeschlossenen Keime zu Colonien ausgewachsen sind und mit Hülfe der Lupe als solche erkannt werden können.

Um die Menge der Colonien zu ermitteln, legt man die Platten auf eine matte, schwarze Unterlage und bringt in etwa 3 bis 5 mm Höhe über der Oberfläche der Gelatine eine zweite Glasplatte an, welche in Felder von je 1 □cm Grösse getheilt ist — Zählplatte. — Es ist wünschenswerth, dass einige Felder noch in Unterabtheilungen zerlegt sind.

Dann zählt man unter Zuhülfenahme einer Lupe die Colonien. Sind sehr viele Keime zur Entwickelung gekommen, so zählt man nicht die ganze Platte ab, sondern nur einige Quadratcentimeter, dividirt die gezählten Quadrate in die Menge der von der Gelatine bedeckten Quadrate und multiplicirt mit der Anzahl der gefundenen Colonien.

Die Anzahl der Bakterien ist nach der Art der Wässer sehr verschieden. Im Flusswasser übersteigt sie oft viele Tausende pro Cubikcentimeter. Die Seen sind im Allgemeinen weniger keimreich als die Flüsse. Ein plötzliches Ansteigen der Keimzahl in offenen Wässern zeigt eine Verunreinigung und damit in manchen Fällen eine gesteigerte Infectionsmöglichkeit an.

Das Gleiche gilt von den Wasserversorgungen, welche ihr Wasser aus den oberen Bodenschichten oder in unmittelbarer Nähe eines Flusses ent-

nehmen. Ein plötzliches Ansteigen der Bakterienzahl nach elementaren Ereignissen, Hochwasser, starken Regengüssen u. s. w., zeigt bei diesen Wassern eine zeitlich ungenügende Bodenfiltration an.

Das Wasser, welches eine gut eingerichtete, gut functionirende Sandfiltration liefert, hat durchschnittlich nicht mehr als 100 Bakterien im Cubikcentimeter.

Nicht verunreinigte Quellen haben höchstens 50 Mikroorganismen im Cubikcentimeter.

Die Mehrzahl der Brunnen enthält nicht über 500 Bakterien pro Cubikcentimeter.

Bei der Beurtheilung des Bakteriengehaltes des Wassers ist auf die Vermehrung der Bakterien im Wasser die nöthige Rücksicht zu nehmen.

Für die Entscheidung über die Herkunft der Bakterien in dem Wasser der Brunnen und in manchen Beziehungen auch der Quellen sind die örtlichen Verhältnisse, die nächste Umgebung der Brunnen und Quellen, sowie die Brunnenconstruction maassgebend.

Gelangen Bakterien mit dem Grundwasser oder aus den oberen Bodenschichten oder von der Erdoberfläche in den Brunnen, so ist die Möglichkeit, dass gelegentlich Krankheitserreger in das Wasser gelangen, nicht ausgeschlossen; ein derartiges Wasser muss daher zumal in stark bebauten und bewohnten Gegenden verworfen werden.

2. Die Bestimmung der Krankheitserreger im Wasser: Die pathogenen Keime, auf welche man bei Wasseruntersuchungen hauptsächlich zu achten hat, sind die der Cholera und des Typhus.

Niemals kann man durch den mikroskopischen Befund allein die Anwesenheit dieser Krankheitserreger constatiren, immer muss die Cultur mit zu Hülfe genommen werden.

Wenn in einem Wasser Cholera- und Typhusbacillen in nicht zu geringer Zahl und in passender Vertheilung enthalten sind, so müssen sie sich auf den vorstehend beschriebenen Culturplatten finden, und es kommt nur darauf an, sie zwischen den übrigen Colonien zu erkennen. Zu dem Zwecke werden die Platten auf den Mikroskoptisch gelegt und mit schwachem Objectiv und starkem Ocular unter Einschaltung einer engeren Blende untersucht.

Die Choleracolonien zeigen sich auf den mit Nährgelatine und Wasser beschickten Platten bei 100facher Vergrösserung von glasheller bis leicht gelbröthlicher Farbe, die Oberfläche und der Rand sind uneben, höckerig, die einzelnen kleinen Vorsprünge sind stark lichtbrechend, so dass die ganze Colonie aussieht, als bestände sie aus feinsten, unregelmässig geformten Glaspartikelchen.

Die Choleracolonien verflüssigen die Nährgelatine nur in ihrer nächsten Nähe, sie sinken dabei in die Tiefe ein, bilden somit trichterförmige Löcher von geringem, selten 2 mm überschreitendem Durchmesser.

Diesen „verdächtigen" Colonien wird mittelst geglühten Platindrahtes unter Controle durch das Mikroskop eine Probe entnommen, welche man mit wässeriger 1 procentiger Fuchsinlösung färbt. Die Cholerabacillen sind kleine, leicht gekrümmte, kurze Stäbchen. Die aus Gelatineculturen entnommenen Cholerabacillen erscheinen etwas dicker und kürzer als die in Bouillon gezüchteten.

Ein anderer Theil der fraglichen Colonie wird in ein Tröpfchen Bouillon gebracht, welches auf ein Deckgläschen übertragen ist. Letzteres legt man mit dem Tropfen nach unten über den Hohlschliff eines Objectträgers.

Eine überall dicht anliegende Fettschicht hindert das Verdunsten.

Nach 12- bis 24stündigem Aufenthalt in etwa 20° warmem Raume haben sich die Cholerabacillen reichlich entwickelt und zeigen am Rande des Tropfens die eigenthümlich gekrümmte Form und die Spirillenbildung; weiter nach der Mitte zu tritt die charakteristische Bewegung der Bacillen hervor, welche an die tanzende Bewegung eines Mückenschwarmes erinnert.

Ein dritter der verdächtigen Colonie entnommener Theil wird vermittelst Einstiches in die erstarrte Nährgelatine eines Reagensröhrchens übertragen. In den nächsten zwei bis drei Tagen tritt längs des Impfstiches eine dünne fadenförmige Trübung auf, welche sich in ihrem oberen Theile zu einem kleinen Trichter umbildet. Da die verflüssigte Gelatine rasch verdunstet, so erscheint der oberste Theil des Trichters wie von einer Luftblase angefüllt.

Aus der verdächtigen Colonie wird eine letzte Probe entnommen und in die verflüssigte Nährgelatine eines Reagensröhrchens übertragen. Aus letzterem impft man in ein zweites Röhrchen mit Nährgelatine und aus diesem in ein drittes. Die aus diesen Gelatinen hergestellten Plattenculturen müssen abermals die Choleracolonien in ihrer charakteristischen Form zeigen.

Die Typhuscolonien erscheinen bei 100facher Vergrösserung rund, gelbbräunlich, oft etwas streifig; sie verbreiten sich schnell auf geringe Entfernungen hin, sofern sie an der Oberfläche liegen und stellen daselbst graubräunliche oder graue, durchscheinende Flecken mit deutlicher Streifung dar. Sie verflüssigen die Gelatine nicht.

Man entnimmt den verdächtigen Colonien eine Probe, fertigt Deckgläschenpräparate an und färbt dieselben mit Methylenblaulösung, mit Carbolfuchsin sowie nach der Gram'schen Methode.

Die Typhusbacillen sind kurze, gerade Stäbchen mit abgerundeten Ecken, sie sind ungefähr ⅓ so lang als der Durchmesser eines rothen Blutkörperchens, liegen oft zu zweien und mehreren zusammen und bilden dann kurze Fäden; sie färben sich schwach mit Methylenblau, gut mit Carbolfuchsin, aber gar nicht nach der Gram'schen Methode. Findet man, dass die „verdächtigen" Colonien aus Bacillen bestehen, welche die soeben angeführten Eigenschaften besitzen, so bringt man einen kleinen Theil der Colonie auf ein Deckgläschen, dessen Mitte einen Tropfen Bouillon trägt und deckt dasselbe auf einen hohlgeschliffenen Objectträger. Die Typhusbacillen besitzen eine selbstständige, nicht sehr lebhafte Bewegung, die Fäden haben Schlangenbewegungen.

Einen anderen Theil der Colonien impft und verreibt man auf sterilisirte, gekochte und mit geglühtem Messer durchschnittene Kartoffeln, legt sie in Glasschalen und stellt diese in einen Raum (Brütkasten), dessen Temperatur möglichst 37° beträgt.

Zeigt die Kartoffel nach 24 bis 72 Stunden eine gleichmässige, mattglänzende Oberfläche, bietet dieselbe also ein Aussehen, als ob die Schnittfläche leicht angetrocknet wäre, und ergiebt ein dieser „Haut" entnommenes Partikelchen wiederum Bacillen, die sich wie angegeben verhalten, so ist nach unseren jetzigen Kenntnissen der Nachweis, dass die fraglichen Colonien Typhuscolonien sind, erbracht. Der Nachweis des eigenthümlichen Verhaltens der Typhusbacillen auf Kartoffeln darf niemals unterbleiben. Vergleiche die Tabellen auf Seite 583.

Utensilien für die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung.

1. Einige sterilisirte Erlenmeyer'sche Kölbchen bezw. Reagensröhrchen oder ausgekochte Medicinflaschen mit Verschluss aus sterilisirter Watte oder ausgekochten Korkpfropfen.
2. Ein Mikroskop mit mindestens einem schwachen Trockensystem und einem Oelimmersionssystem, Abbe'schem Beleuchtungsapparat und dem für die Immersionslinse passenden Oel.
3. Gewöhnliche und hohle Objectträger.
4. Deckgläschen.
5. Zwei Platinnadeln.
6. Eine Pincette.
7. Sterilisirte Glasplatten von ungefähr 12 × 9 cm Seite.
8. Einige sterilisirte 1 ccm-Pipetten mit $^1/_{10}$ Theilung.
9. Glasglocken bezw. Teller zur Herrichtung von feuchten Kammern.
10. Glasbänkchen.
11. Eine Zählplatte, d. h. eine in Quadratcentimeter getheilte Glasplatte über mattschwarzer Unterlage.
12. Statt der Glasplatten (des Nivellirständers) und der feuchten Kammer kann man auch flache, etwa $1^1/_2$ cm hohe und 10 cm im Durchmesser haltende Glasschalen verwenden, welche mit entsprechend grösseren Glasschalen derselben Construction zugedeckt werden.
13. Lupe, Spitzglas (Spirituslampe, Filtrirpapier u. s. w. sind bereits bei den Geräthen für die chemische Untersuchung aufgeführt).
14. Reagensröhrchen mit sterilisirter Nährgelatine.
15. Reagensröhrchen mit sterilisirter Bouillon.
16. Sterilisirte gekochte Kartoffeln.
17. Einige sterilisirte Messer.
18. Lösung von Sublimat 1 per Mille.
19. Vaselin oder sonstiges Fett.
20. Farblösungen in Flaschen mit kleinen Pipetten und zwar:

Methylenblaulösung und Fuchsinlösung. Methylenblau löst man zu 2 bis 4 g, Fuchsin zu 2 g in 15 ccm Alkohol und verdünnt jede Lösung mit 85 ccm Wasser.

Gentianaviolettlösung und wässerige Fuchsinlösung. Gentianaviolett löst man durch Schütteln zu 2,5 g, Fuchsin zu 1,0 g in je 100 ccm Wasser und filtrirt.

Carbolfuchsinlösung. Fuchsin löst man zu 1,0 g in 10,0 ccm Alkohol und fügt 100 ccm einer 5 procentigen Carbollösung hinzu.

Farblösungen für die Gram'sche Methode: 15 Tropfen Anilinöl werden mit 15 g Wasser in einem Reagensglase mehrere Minuten geschüttelt, worauf man das gesättigte Anilinwasser abfiltrirt. Zu dem Filtrat setzt man 4 bis 5 Tropfen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Gentianaviolett und erhält so die Anilinwassergentianaviolettlösung.

Die Jodjodkaliumlösung wird hergestellt aus 1 g Jod, 2 g Jodkalium und 300 ccm Wasser.

Die Resultate der vorläufigen Prüfung des Wassers auf gröbere Verunreinigungen schlagen wir vor, in der durch das nachstehende Schema gegebenen Weise zu protokolliren:

Laufende Nummer	Ort und Tag der Untersuchung	A. Locale Untersuchung. Beschreibung des Platzes und der Art der Wasserentnahme u. des Transports	B. Physikalische Untersuchung auf:			C. Chemische Untersuchung.							D. Mikroskopische Prüfung	Bakteriologische Prüfung	Schlussurtheil über das untersuchte Wasser
						a. qualitativ auf			b. quantitativ auf						
			Geschmack	Geruch	Farbe und Klarheit	Salpetersäure	1) Eisenoxyd 2) salpetrige Säure	Ammoniak	organische Substanzen	Kochsalz	Gesammthärte	1) bleibende Härte 2) Schwefelsäure			
					Wenn Trübungen vorhanden sind, ob rasch oder langsam sich absetzend?	Ist die Reaction stärker als in der Controlflüssigkeit, oder schwächer?	ad 1. ja oder nein. ad 2. ob binnen 15 Minuten eine deutliche Reaction eingetreten?	Ob binnen 15 Minuten die Reaction deutlich gelb oder gelbroth eingetreten?	1) Angabe des Titerstandes der Permanganatlösung. 2) Wie viele Theile festes Permanganat erfordern 100 000 Thle. Wasser zur Oxydation?	Wie viele Theile Kochsalz sind in 100 000 Theilen Wasser enthalten?	Angabe der deutschen Härtegrade in 100 000 Theilen Wasser.	1) Ergiebt Chlorbaryum einen deutlichen Niederschlag? 2) Event. Angabe der deutschen Härtegrade. 3) Wie viele Theile Schwefelsäure sind in 100 000 Theilen Wasser enthalten?	Sind anorganische Partikel, pflanzliche und thierische Ueberreste, besonders Abfälle aus menschlichen Haushaltungen sowie Bestandtheile der Fäces nachzuweisen?	Anzahl der pro Cubikcentimeter gefundenen Bakterien. Ist bei hohem Bakteriengehalt nach den obwaltenden örtlichen Verhältnissen ein directes Eindringen verdächtiger Bakterien anzunehmen?	

REGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Druckfehler.

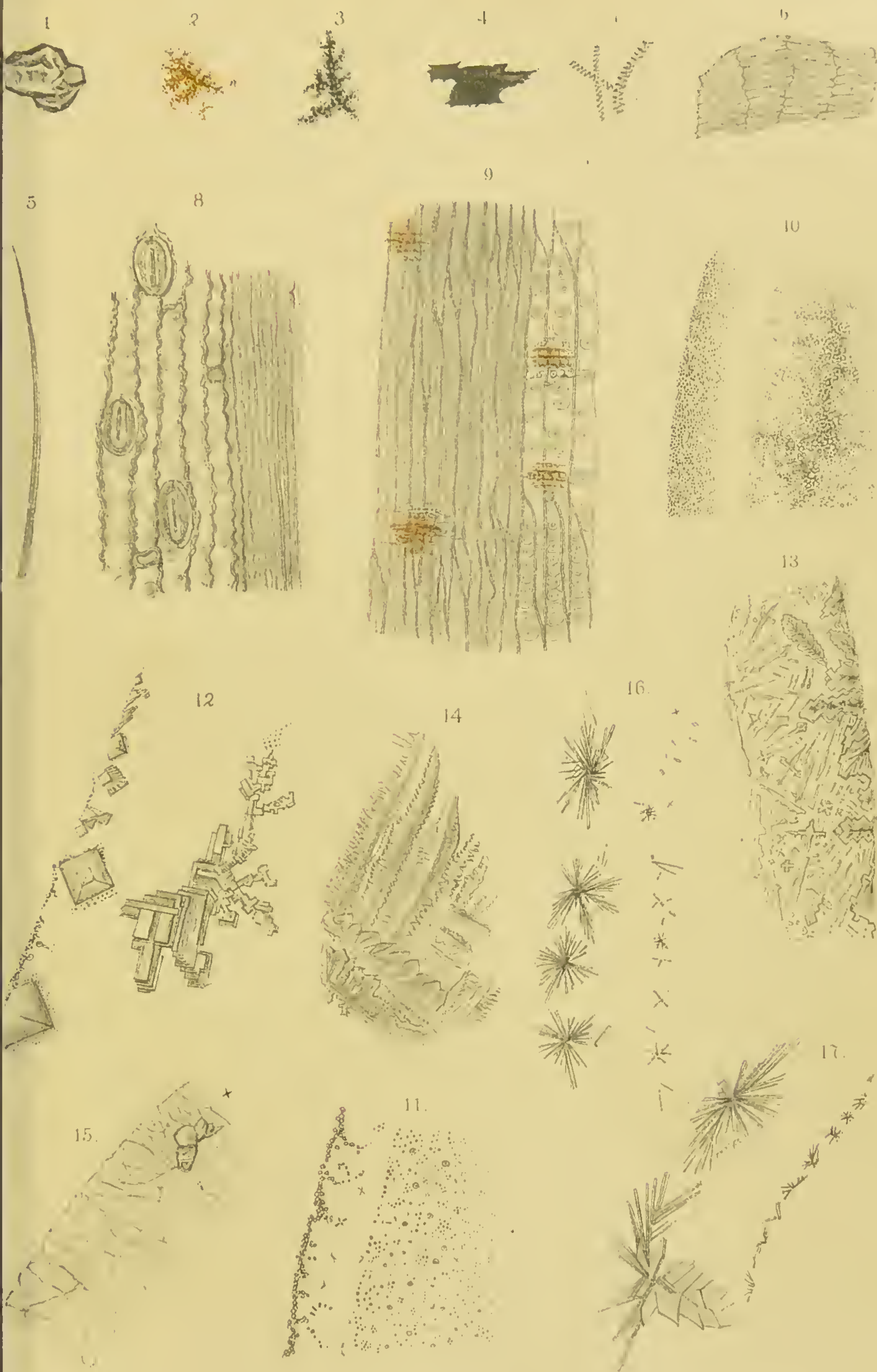
S. 322 und 323 lies in den Kopftiteln der Tabelle: „Volumgewicht wasserhaltigen Alkohols und entsprechender Gehalt nach Gewichtsprocenten.“

Volumgewicht = Gewichtsprocente statt Volumgewicht = Volumprocente.

S. 349 Zeile 9 von oben lies S. 340 statt S. 339.

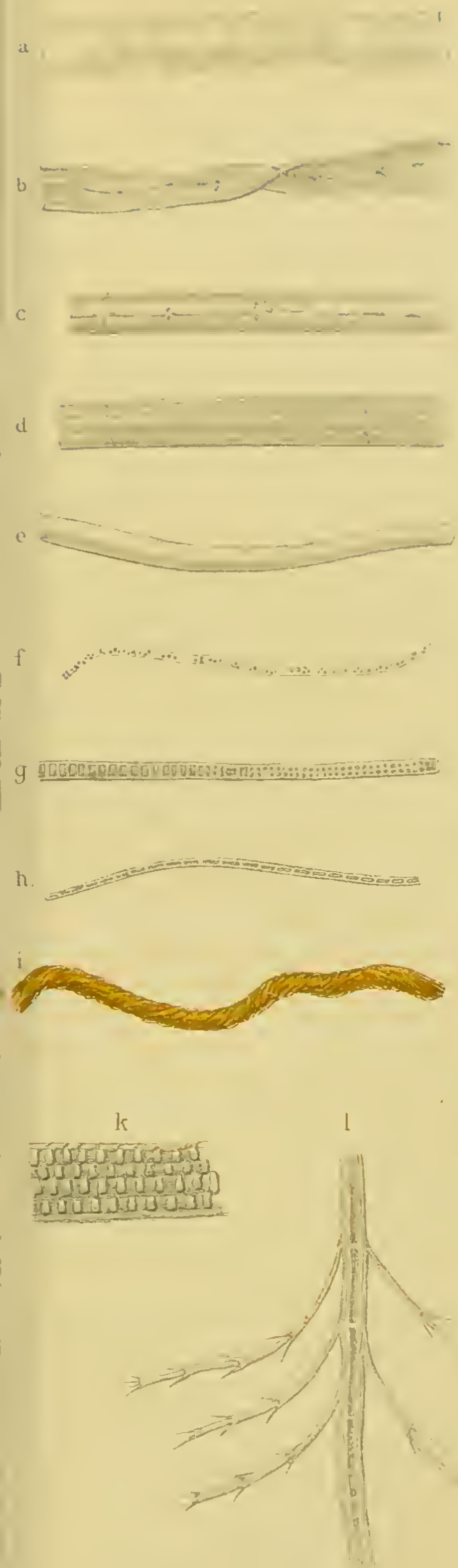
S. 357 „ 18 „ „ „ S. 345 „ S. 344.

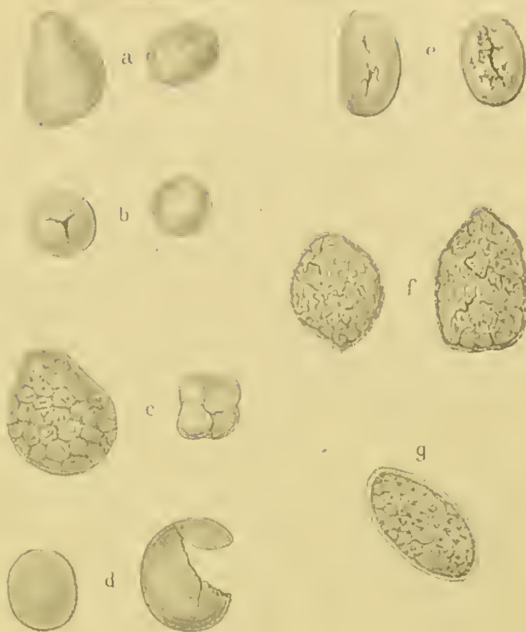
S. 360 „ 18 „ „ „ S. 337 „ S. 336.



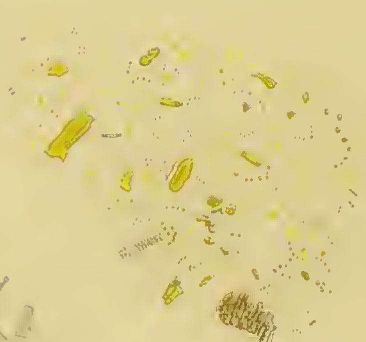
Kubel-Tiemann-Gärtner, Wasser

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn















A. Schütze lith Inst. Berlin

Kubel-Tiemann Gartner Wasser

Verlag v. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig



Kubel-Tiemann Gärtner Wasser

Friedr. Vieweg & Sohn

Wasser der Southwark & Vauxhall Company

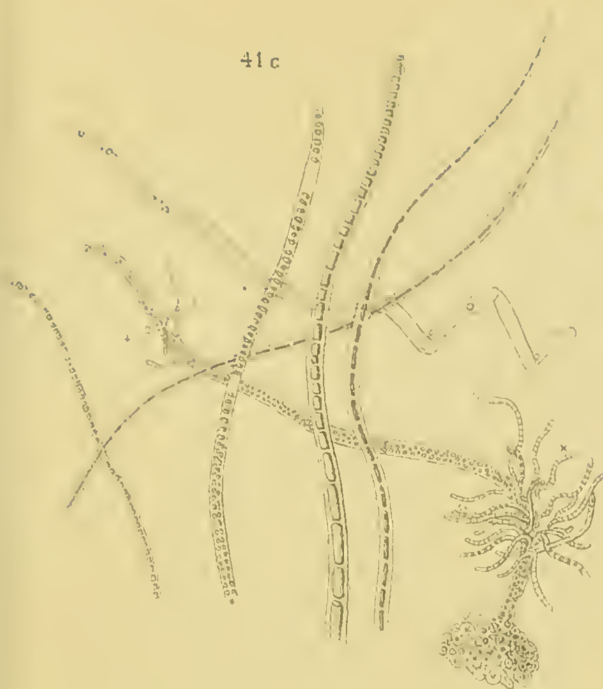


a *Brachionus*	h. *Coleps hirtus*	p *Nitzschia Sigmoidea*
b. *Stentor Mülleri*	i *Pediastrum Boryanum*	r *Fleischpartikel*
c. *Bursaria*	k *Scenedesmus acutus.*	s *Stärkekörner*
d. *Paramaecium aurelia*	l *Melosira varians*	u *Hülse eines Weizenkorns*
e *sp*	m *Cyclotella operculata.*	w *Haare vom Weizenkorn*
f *Oxytricha*	n *Navicula amphisbaena*	x *Erdige u. organische Materie*
g. *Vorticella convallaria*	o *Cymatopleura Solea*	

A. Schütze lith.

Kubel-Tiemann Gärtner Wasser

Friedr. Vieweg & Sohn







42 b





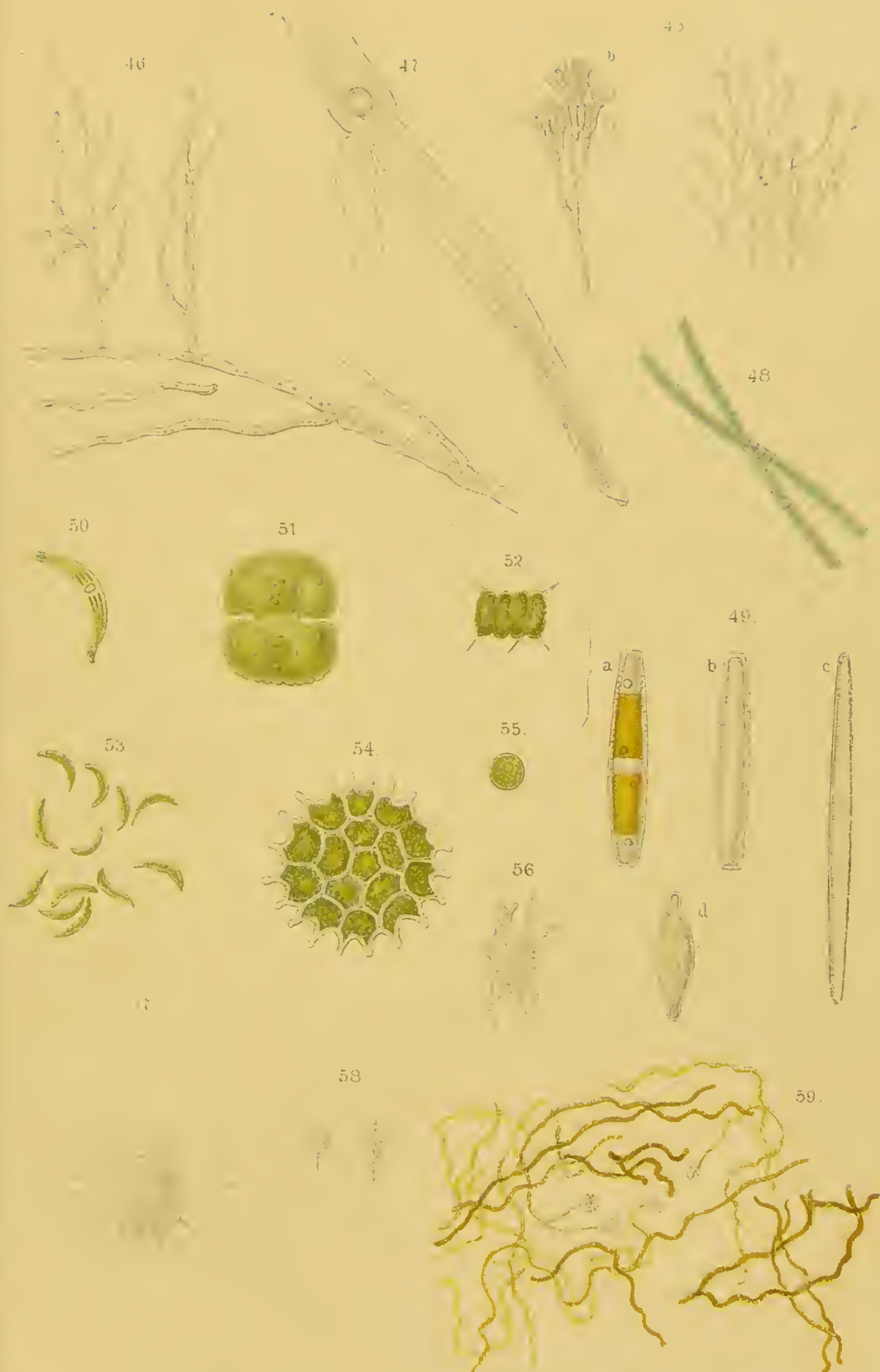
44.



43 b



Friedr. Vieweg & Sohn


46
47
48
50
51
52
49.
a
b
c
d
53
54.
55.
56
58
59.

Taf VII



































Kubel - Tiemann Wasser

Friedr Vieweg & Sohn



W. Frohmann gez.   A. Schutze Lith. Inst. Berlin

Kubel-Tiemann-Gartner, Wasser

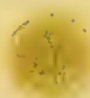
Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

78

a



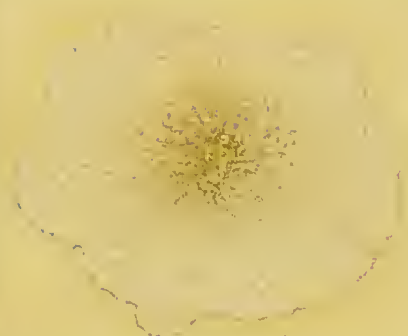
b



c



79



80.

a

b

c



81.



82



83.



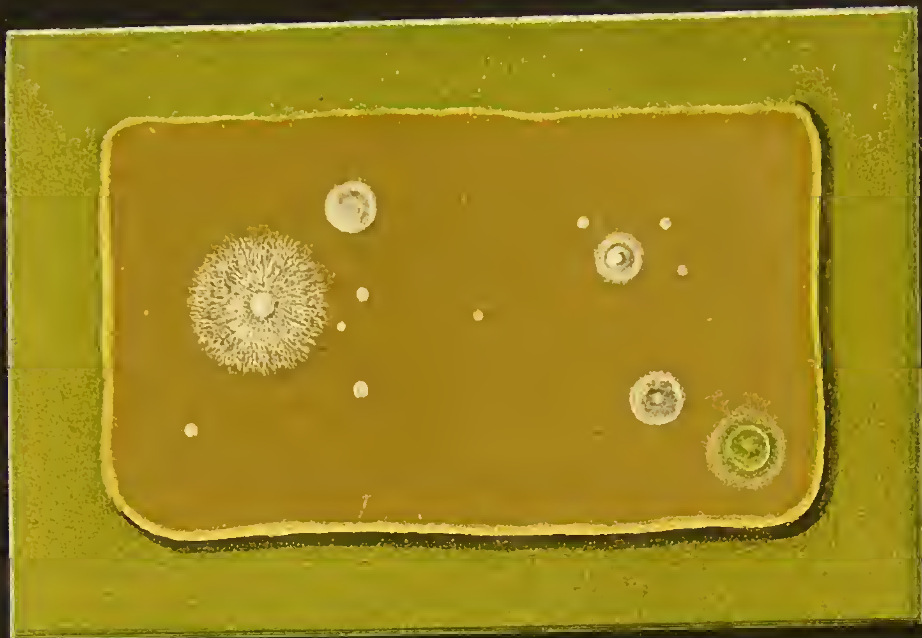
W. Grohmann gez.

A. Schütze lith. Inst. Berlin.

Kubel-Tiemann-Gartner, Wasser

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig

84 a.



84 b.



W Grohmann gez. A.Schutze Lith Inst.Berlin

Kubel-Tiemann-Gärtner, Wasser

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Braunschweig

